

Molekulardynamische Untersuchungen einfacher Flüssig-flüssig-Phasengrenzsysteme

Dem Fachbereich Maschinenbau
an der Technischen Universität Darmstadt
zur
Erlangung des Grades eines Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

D i s s e r t a t i o n

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Jörn B. Buhn

aus Zeiden/Rumänien

Referent:	Prof. Dr.-Ing. Manfred J. Hampe
Koreferent:	Prof. Dr. rer. nat. Philippe A. Bopp
Tag der Einreichung:	09.11.2004
Tag der mündlichen Prüfung:	21.12.2004

Darmstadt 2004

D17

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fachgebiet für Thermische Verfahrenstechnik der Technischen Universität Darmstadt. Sie wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1105 „Nichtgleichgewichtsprozesse in Flüssig-flüssig-Systemen“ gefördert.

Ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken, die zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Herrn Professor Dr.-Ing. Manfred J. Hampe, der Ideengeber dieses Forschungsvorhabens war, danke ich für die stete Diskussionsbereitschaft, die mir gewährte wissenschaftliche Freiheit sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Bei Herrn Professor Dr. rer. nat. habil. Philippe A. Bopp bedanke ich mich für die Übernahme des Koreferats und insbesondere für seine engagierte Betreuung meiner beiden Forschungsaufenthalte am Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire der Université Bordeaux. Die Zeit im Bordelaise wird mir stets in angenehmer Erinnerung bleiben.

Ein großer Dank gilt weiterhin Prof. Dr. habil. Jochen Winkelmann, Dr. Klaus Mecke, Dr. Stefan Kast, Dr. Marcus Müller, Jingzhi Ding, Markus Wolf, René Matthäi, Kyria-

kos Stavrakidis, Dimitar Mechev und Holger Maier für zahlreiche fruchtbare Diskussionen und wertvolle Hilfestellungen bei dieser Arbeit.

Bei meinen Kollegen Oliver Heller, Lidia Querling, Clemens Elliger, Sylvia Mohr-Bimmel, Miklós Kanzamár, Bozena Erbedinger, Hany El-Kassas, Dr.-Ing. Herbert Klan, Frank Scholl, Dieter Meier, James Kayembe, Axel Rodenhäuser, Helmut Löhn und Matias Daun bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit und die fachliche sowie persönliche Unterstützung.

Ein besonders herzliches Dankeschön geht an Frau Daniela Geisbüsch, die mir im Laufe dieser Arbeit tatkräftig geholfen, vor allem aber viel Zuspruch in weniger erfreulichen Momenten gegeben hat.

Schließlich gilt meinen Eltern ein besonders großer Dank. Sie haben mich in meinem Leben in jeder Hinsicht immer aufs vollste unterstützt.

Jörn B. Buhn

Darmstadt, im März 2005

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Zielsetzung der Arbeit	3
1.2	Aufbau der Arbeit	4
2	Grundzüge der statistischen Mechanik	7
2.1	Einführung in die statistische Mechanik	7
2.2	Konzepte der statistischen Mechanik	9
2.2.1	Die klassische Näherung	9
2.2.2	Die Trajektorie im Phasenraum	10
2.2.3	Ensembletheorie und Phasenraumdichte	12
2.2.4	Die Zustandssumme	15
2.2.5	Die Ergodenhypothese	16
2.3	Die Monte-Carlo-Simulation	18
2.4	Die Molekulardynamiksimulation	21
2.4.1	Molekulardynamiksimulation als Computerexperiment?	23
2.5	Resümee	23

3	Grundlagen molekulardynamischer Simulationen	25
3.1	Einführung in die molekulardynamische Simulationstechnik	25
3.2	Intermolekulare Wechselwirkungen	28
3.2.1	Das Lennard-Jones-Potential	31
3.2.2	Die Lorentz-Berthelot-Kombinationsregeln	34
3.3	Methoden und Algorithmen molekulardynamischer Simulationen	38
3.3.1	Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen	38
3.3.2	Vereinfachende Verfahren in molekulardynamischen Simulationen	41
3.3.3	Algorithmen für kanonische und isotherm-isobare Systeme . . .	52
3.4	Äquilibration und Produktion	57
3.5	Resümee	59
4	Transportkoeffizienten aus molekulardynamischen Simulationen	61
4.1	Transportkoeffizienten und Gleichgewichtsfluktuationen	61
4.2	Zeitliche Korrelationsfunktionen	63
4.2.1	Allgemeine Merkmale zeitlicher Korrelationsfunktionen	65
4.3	Der Green-Kubo-Formalismus	67
4.4	Der Einstein-Formalismus	68
4.5	Transportkoeffizienten aus Einstein- und Green-Kubo-Relationen	70
4.5.1	Der Selbstdiffusionskoeffizient	71
4.5.2	Ergebnisse zum Selbstdiffusionskoeffizienten	72

4.5.3	Der Viskositätskoeffizient	77
4.5.4	Ergebnisse zum Viskositätskoeffizienten	78
4.6	Resümee	79
5	Struktur und Dynamik einfacher Flüssig-flüssig-Phasengrenzen	81
5.1	Flüssige Phasengrenzen in der Simulation	81
5.2	Das Simulationsmodell	83
5.2.1	Das Wechselwirkungspotential	83
5.2.2	Systemaufbau und Simulationsbedingungen	85
5.2.3	Äquilibration und Produktion	87
5.3	Ergebnisse zu strukturellen Eigenschaften	93
5.3.1	Phasengleichgewichte	93
5.3.2	Partialdichteprofile und Phasengrenzstrukturen	96
5.3.3	Grenzflächenspannungen	98
5.3.4	Phasengrenzdicken	100
5.4	Ergebnisse zu dynamischen Eigenschaften	106
5.4.1	Vorgehen	106
5.4.2	Einfluss der lokalen Zusammensetzung auf den Selbstdiffusionskoeffizienten	110
5.4.3	Einfluss der Phasengrenze auf den Selbstdiffusionskoeffizienten .	114
5.5	Resümee	117

6	Struktur und Dynamik bei Variation der Modellparameter	119
6.1	Variation der Lennard-Jones-Parameter	120
6.2	Änderung der strukturellen Eigenschaften	123
6.2.1	Änderung der Phasengleichgewichte	123
6.2.2	Änderung der Phasengrenzicken	126
6.2.3	Änderung der Grenzflächenspannungen	130
6.3	Änderung der dynamischen Eigenschaften	136
6.3.1	Die Selbstdiffusionkoeffizienten der Reinstoffe	137
6.3.2	Teilchendynamik für den Fall B ($\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,2$)	139
6.3.3	Teilchendynamik für den Fall C ($\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,66$)	143
6.3.4	Teilchendynamik für den Fall D ($\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 1,0$)	147
6.3.5	Teilchendynamik bei Eliminierung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen Ar1 und Ar2	151
6.4	Variation der Teilchenmassen	157
6.4.1	Teilchendynamik für das Verhältnis $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 10$	157
6.4.2	Teilchendynamik für das Verhältnis $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 0,1$	161
6.4.3	Zusammenhang zwischen Teilchenmasse und Selbstdiffusionskoeffizient	165
6.5	Resümee	166
7	Zusammenfassung	169
A	Zusammenhang zwischen Einstein- und Green-Kubo-Relationen	175

B	Berechnung zeitlicher Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen	179
C	Konvergenzverhalten von Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen	185
D	Berechnung der Grenzflächenspannungen	189
E	Kapillarwellentheorie	195

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
\mathcal{A}	–	beliebige mikroskopische Variable
A	–	beliebige makroskopische Variable
a	m	mittlerer Abstand benachbarter Teilchen
a	m	wellenzahlabhängige Amplitude
B	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	zweiter Virialkoeffizient
C	$\text{m}^6 \text{mol}^{-2}$	dritter Virialkoeffizient
C		zeitliche Korrelationsfunktion
\tilde{C}		Fourier-transformierte zeitliche Korrelationsfunktion
\hat{C}	–	normierte zeitliche Korrelationsfunktion
C_{vv}	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$	zeitliche Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion
$C_{vv,N}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$	Normalkomponente der zeitlichen Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion
$C_{vv,T}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-2}$	Tangentialkomponente der zeitlichen Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion
C_η	$\text{N}^2 \text{m}^{-4}$	Schubspannungs-Autokorrelationsfunktion
c	m s^{-1}	Lichtgeschwindigkeit, $c = 2,997924 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
D_s	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Selbstdiffusionskoeffizient
$D_{s,N}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Normalkomponente des Selbstdiffusionskoeffizienten
$D_{s,T}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Tangentialkomponente des Selbstdiffusionskoeffizienten
D_0	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Vorfaktor
E	J	Gesamtenergie
E_D	J	Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion
F	J	freie Energie

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Symbol	Einheit	Bedeutung
\vec{F}	N	Kraft
G	J	freie Enthalpie
G^e	J	freie Exzessenthalpie
g	—	radiale Verteilungsfunktion
\mathcal{H}	J	Hamilton-Funktion
h	J s	Planck'sche Konstante, $h = 6,62608 \cdot 10^{-34}$ J s
i		imaginäre Einheit
\mathcal{K}	J	instantane kinetische Energie
\vec{k}	m ⁻¹	Wellenvektor
k_B	J K ⁻¹	Boltzmann-Konstante, $k_B = 1,38066 \cdot 10^{-23}$ J K ⁻¹
L	—	Konfigurationsanzahl
L_K	—	Konfigurationsanzahl innerhalb der Korrelationslänge
L_x, L_y, L_z	m	Länge der Simulationsbox in x -, y - und z -Richtung
L_{\parallel}	m	Länge eines Grenzflächenausschnitts
M_U	—	Anzahl an Ursprungszeitpunkten
m	kg	Masse
N	—	Teilchenanzahl
N_{Nb}	—	Anzahl der Nachbarn
N_A	mol ⁻¹	Avogadro-Zahl, $N_A = 6,02214 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹
N_k	—	Teilchenanzahl der Komponente k
\mathcal{P}	N m ⁻²	instantaner Druck
P	m ⁻¹	Wahrscheinlichkeit einer Oszillation mit der Amplitude ζ
P	N m ⁻²	Druck
P_N	N m ⁻²	Druck normal zur Grenzfläche
P_T	N m ⁻²	Druck tangential zur Grenzfläche

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
P_{ext}	N m^{-2}	Druck des externen Systems
$P_{\alpha\beta}$	N m^{-2}	Drucktensorelement ($\alpha, \beta = x, y, z$)
$\overline{\overline{\mathcal{P}}}$	N m^{-2}	Drucktensor
\vec{p}	kg m s^{-1}	Impulsvektor
Q	—	Zustandssumme
q	C	elektrische Ladung
\vec{r}	m	Ortsvektor
r_{cut}	m	Cut-off-Radius
r_{prim}	m	primärer Cut-off-Radius
S	J K^{-1}	Entropie
\vec{s}	m	zweidimensionaler Ortsvektor
\mathcal{T}	K	instantane Temperatur
T	K	absolute Temperatur
T_c	K	kritische Temperatur
T_B	K	Boyle-Temperatur
T_{ext}	K	Temperatur des externen Wärmebads
t	s	Zeit
\mathcal{U}	J	instantane potentielle Energie
U	J	potentielle Energie
$U^{(1)}$	J	externes Potentialfeld
$U^{(2)}$	J	Zwei-Körper-Wechselwirkungen
$U^{(3)}$	J	Drei-Körper-Wechselwirkungen
$U_{\text{eff}}^{(2)}$	J	effektives Paarpotential
U^{LJ}	J	Lennard-Jones-Potential
V	m^3	Volumen

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Symbol	Einheit	Bedeutung
v_s	m s^{-1}	Schallgeschwindigkeit
\vec{v}	m s^{-1}	Geschwindigkeit
W	J	gesamte mechanische Arbeit zur Deformation einer Phasengrenze
W_N	J	mechanische Arbeit für die Deformation einer Phasengrenze in normaler Richtung
W_T	J	mechanische Arbeit für die Deformation einer Phasengrenze in tangentialer Richtung
w	—	Übergangswahrscheinlichkeit
w	m	Phasengrenzdicke
w_{int}	m	intrinsische Phasengrenzdicke
w_{KW}	m	Phasengrenzdicke infolge Kapillarwellen
X	variabel	thermodynamische Kraft
x_k	—	Stoffmengenanteil der Komponente k
z_{GF}	m	Position der Gibbs'schen Trennebene
Griechische Symbole		
α		Index für die Ortskoordinaten x, y, z
β		Index für die Ortskoordinaten x, y, z
β_T	$\text{m}^2 \text{N}^{-1}$	isotherme Kompressibilität
Γ		Phasenraumpunkt
γ	N m^{-1}	Grenzflächenspannung
γ_0	N m^{-1}	Vorfaktor
Δ		Differenz
δ		Dirac-Funktion
Fortsetzung auf der nächsten Seite		

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
Δt	s	Zeitschrittweite
Δt_K	s	Zeitabstand zwischen Konfigurationen
Δr	m	Dicke der Schale um die Cut-off-Kugel
ϵ	J	Lennard-Jones-Parameter (Tiefe der Potentialmulde)
ζ	—	Lorentz-Parameter
ζ	m	Auslenkung der Grenzfläche von der Nulllage
η	$\text{N m}^{-2} \text{s}$	dynamische Scherviskosität
Θ	—	Heaviside'sche Stufenfunktion
Λ	m	de-Broglie-Wellenlänge
μ	—	kritischer Exponent
μ	—	Skalierungsfaktor
μ_s	$\text{m s}^{-1} \text{N}^{-1}$	Teilchenbeweglichkeit
ν	—	kritischer Exponent
ξ	—	Berthelot-Parameter
ξ	m	Bulkkorrelationslänge
ξ_0	m	Vorfaktor
μ	—	Skalierungsfaktor
ρ	kg m^{-3}	Dichte
ρ	—	allgemeine Phasenraumdichte
ρ_{NVE}	—	Phasenraumdichte des mikrokanonischen Ensembles
ρ_{NVT}	—	Phasenraumdichte des kanonischen Ensembles
ρ_{NPT}	—	Phasenraumdichte des isotherm-isobaren Ensembles
σ	m	Lennard-Jones-Parameter (Teilchendurchmesser)
τ	—	Zähler für diskrete Zustände
τ_{mult}	—	Zeitschritt im Multiple-Timestep-Algorithmus

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Symbol	Einheit	Bedeutung
τ_{prb}	s	periodische Korrelationszeit
τ_{T}	s	Relaxationszeit bzgl. der Temperatur
τ_{P}	s	Relaxationszeit bzgl. des Drucks
Φ		allgemeine Transportgröße
χ	—	Reibungskoeffizient
χ_s	—	Skalierungsfaktor
ω	s^{-1}	Frequenz
Kopfzeiger		
\cdot		erste Ableitung einer Größe
$\ddot{}$		zweite Ableitung einer Größe
\rightarrow		vektorielle Größe
—		Zeitmittelwert
$*$		reduzierte Größe
e		struktureller bzw. Exzessanteil
id		kinetischer bzw. idealer Anteil
MD		bezüglich der Molekulardynamiksimulation
N		N -dimensionaler Vektor
Fußzeiger		
Ar1, Ar2		bezüglich der Komponente Ar1 bzw. Ar2
a		alte Konfiguration
eq		bezüglich des Gleichgewichts
i, j, k		bezüglich des Teilchens i, j bzw. k
k		bezüglich der Komponente k
Fortsetzung auf der nächsten Seite		

Symbolverzeichnis

Symbol	Einheit	Bedeutung
max		maximaler Wert
N		Normalkomponente
n		neue Konfiguration
T		Tangentialkomponente
∞		unendlich
Abkürzungen		
KP		Kritischer Punkt
LRC		Long-Range-Corrections
MC		Monte Carlo
MSD		Mean Square Displacement (<i>engl.</i> , mittl. Versetzungsquadrat)
MD		Molekulardynamik
WW		Wechselwirkungen

Kapitel 1

Einleitung

Obwohl viele Fragestellungen in der thermischen Verfahrenstechnik von molekularer Natur sind und daher eigentlich einer mikroskopischen Beschreibung bedürfen, werden zur Modellierung der Vorgänge zum überwiegenden Teil noch makroskopische Methoden eingesetzt. Beispielsweise verwendet man zur Berechnung von Zustandsgrößen und Phasengleichgewichten die phänomenologische Thermodynamik oder zieht die differentiellen Bilanzgleichungen der Kontinuumsmechanik heran, um Wärme-, Impuls- oder Stofftransportprozesse orts- und mitunter auch zeitaufgelöst zu beschreiben. Das eigentliche Materialverhalten fließt dabei zur Vervollständigung des makroskopischen Modells eher beiläufig in Form konstitutiver Gleichungen, so genannten Materialgleichungen, ein. In der Regel beruhen diese Materialgleichungen, die beispielsweise das rheologische Verhalten von Flüssigkeiten oder die Abweichungen eines Fluids von der Idealität beschreiben, jedoch auf keinen tieferen physikalischen Grundlagen. Sie besitzen oft lediglich einen einfachen, empirischen Charakter. Die Tatsache, dass die Materie aus miteinander wechselwirkenden Molekülen besteht, aus denen sich prinzipiell alle Stoffeigenschaften ableiten lassen, wird bei der Bestimmung der materialspezifischen Gleichungen fast ausnahmslos ignoriert.

1. Einleitung

Innerhalb der makroskopischen Vorstellungswelt, die dem Verfahrenstechniker aufgrund seiner ingenieurwissenschaftlichen Wurzeln ohnehin näher liegt als die atomistische Sichtweise des Chemikers, konnten auf diesem Weg bislang viele verfahrenstechnische Problemstellungen erstaunlich genau abgebildet werden. Es ließen sich Phasengleichgewichte für die Dimensionierung von Trennapparaten berechnen, Konzentrations- und Geschwindigkeitsfelder in Rührkesseln bestimmen oder etwa Partikelgrößenverteilungen in Kristallisatoren ermitteln. Ein Nachteil dieser klassischen Methoden ist jedoch, dass sie sich dem Problem deduktiv mit als allgemeingültig angenommenen Gleichungen nähern und daher stets an ihre Grenzen stoßen, wenn originäres Stoffverhalten beschrieben werden soll. Die Phänomenologie hilft dort nicht mehr weiter, wo die Ursache eines physikalischen Effekts viel tiefer, auf der molekularen Größenskala, beschrieben werden kann. Auch wenn es darum geht, grundlegend neue oder tiefer gehende Erkenntnisse im Bereich des Stoffverhaltens zu gewinnen, scheint das Potential der klassischen Methoden weitgehend ausgeschöpft zu sein. Ein breiteres Verständnis lässt sich bei vielen Problemstellungen der Verfahrenstechnik nur noch erlangen, indem die molekularen Zusammenhänge verstanden werden.

Einige typische Gebiete, die etablierten Methoden nicht zugänglich sind, umfassen beispielsweise diffusive Vorgänge in porösen Medien, die Berechnung von Sorptionsisothermen in Zeolithen, Lösungsmitteln oder an Adsorbentien, die Stoffdatenvorhersage auf Grundlage molekularer Wechselwirkungen oder die molekularen Transportprozesse in homogenen und heterogenen Systemen. Insbesondere die Vorgänge unmittelbar an Grenzflächen, die in der Verfahrenstechnik in nahezu jedem Trennprozess eine Rolle spielen, können nur durch molekulare bzw. mikroskopische Methoden detailliert erfasst werden. Genau an dieser Stelle will die vorliegende Arbeit ansetzen und einen Beitrag zum mikroskopischen Verständnis von flüssigen Phasengrenzen liefern.

Die Etablierung neuer, molekularer Methoden in der verfahrenstechnischen Praxis wird jedoch auch deshalb erforderlich, weil die traditionellen Arbeitsgebiete des Ver-

fahrensingenieurs wie etwa die klassische chemische Industrie, der Anlagenbau oder die Erdölraffinerien in ihrer wirtschaftlichen Bedeutung abnehmen werden. In Zukunft ist damit zu rechnen, dass der Verfahrensingenieur zur Beherrschung neuer Technologien, beispielsweise bei der Entwicklung und Herstellung neuer Produkteigenschaften, ein tieferes molekulares Verständnis benötigt als bisher. Die Anforderungen werden damit größer, da er den Bogen von der makroskopischen Anlagenauslegung zur molekülorientierten Berechnung des Stoffverhaltens spannen muss.

1.1 Zielsetzung der Arbeit

Gegenstand dieser Arbeit ist der Phasengrenzbereich zwischen zwei nicht mischbaren Flüssigkeiten. Mit Hilfe kontinuumsmechanischer Methoden lässt sich kaum etwas über die Beschaffenheit der Grenzfläche sagen. Diese Unzulänglichkeit findet sich beispielsweise auch in den gängigen Stoffübergangstheorien [124] wieder, in der die Phasengrenze idealisiert als zweidimensionale, so genannte singuläre, Trennfläche im Young'schen Sinne dargestellt wird [148]. Die Grenzfläche besitzt in diesen Modellen keine räumliche Ausdehnung und ist durch die makroskopischen Eigenschaften wie Größe, Form und Grenzflächenspannung nur ungenügend charakterisiert.

Betrachtet man den Stoffübergang in Extraktionsprozessen zwischen zwei flüssigen Phasen, so wird dieser makroskopisch im Wesentlichen von der Fluidodynamik im System bestimmt. Der Antransport der Übergangskomponente an die Phasengrenze sowie der Abtransport in die Aufnehmerphase erfolgen in der Regel konvektiv. Der eigentliche Stoffdurchtritt durch den Phasengrenzbereich verläuft jedoch diffusiv und muss daher mikroskopisch betrachtet werden. Um Durchtrittswiderstände und molekulare Übergangsmechanismen zu verstehen, muss zunächst ein mikroskopisches Bild der Phasengrenze vorliegen, das insbesondere über die Struktur und die Dynamik im

1. Einleitung

Grenzbereich Aufschluss gibt. Dieses Bild ist detaillierter als das in den phänomenologischen Ansätzen, da es der Phasengrenze eine größere Anzahl von Eigenschaften zuschreibt.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mittels molekularer Simulationen charakteristische Eigenschaften eines modellhaften flüssigen Phasengrenzbereichs zu untersuchen. Das mikroskopische Verständnis von flüssigen Phasengrenzen soll verbessert werden, um darauf aufbauend grenzflächennahe Phänomene hinreichend verstehen zu können. Dazu gehören beispielsweise Phasengrenzkonvektionen [45, 50] oder die oben erwähnten Stoffübergangsprozesse, für deren Beschreibung immer noch leistungsfähige und physikalisch fundierte Modelle fehlen. Der modellhafte Charakter des hier untersuchten Phasengrenzsystems weist schon darauf hin, dass der Schwerpunkt dieser Arbeit weniger auf einer quantitativen, sondern vielmehr auf einer qualitativen Beurteilung der Phasengrenze liegt. Durch die Einfachheit des zugrunde liegenden Modells lassen sich die ermittelten Effekte eindeutig bestimmten geometrischen und energetischen Ursachen zuordnen.

1.2 Aufbau der Arbeit

Flüssigkeiten entziehen sich einer geschlossenen, allgemeingültigen Theorie, da sie einerseits zu dicht sind, um als Gas ausgehend von der kinetischen Theorie idealer Gase behandelt werden zu können, und andererseits zu ungeordnet, als dass sie wie ein kristalliner Festkörper beschrieben werden könnten. Im Gegensatz zu Festkörpern, die einer Fernordnung unterliegen, werden die Flüssigkeiten im Wesentlichen von einer Nahordnung dominiert [7, 53].

Mit der Entwicklung schneller Rechner in den 1970er Jahren steht zur Untersuchung der strukturellen und dynamischen Beschaffenheit von Flüssigkeiten mit der moleku-

lardynamischen Simulation eine leistungsfähige und vielseitig einsetzbare Methode zur Verfügung. Wie im Verlauf dieser Arbeit gezeigt wird, ist diese Methode im besonderen Maße zur mikroskopischen Beschreibung flüssiger Grenzflächen geeignet.

Die Molekulardynamik basiert in ihren Prinzipien auf der statistischen Mechanik, deren Grundzüge in Kapitel 2 vorgestellt werden. Dieses Kapitel soll anschaulich machen, auf welche Art und Weise und unter welchen theoretischen Randbedingungen man aus den mikroskopischen Informationen der Moleküle makroskopische Stoffeigenschaften gewinnen kann. Nachdem die elementaren Konzepte der statistischen Mechanik vorgestellt worden sind, folgen in Kapitel 3 die Grundlagen der molekulardynamischen Simulationstechnik. Es werden die Beschränkungen, denen diese Methode unterliegt, aufgezeigt und die wichtigsten, hier verwendeten Algorithmen erläutert. Transportkoeffizienten spielen in der vorliegenden Arbeit in Form des Selbstdiffusionskoeffizienten eine wichtige Rolle. Ihre Bestimmungsmethoden werden in Kapitel 4 ausführlich beschrieben und am Beispiel von flüssigem Methan vorgeführt.

Die Ergebnisse zur Struktur und Dynamik einfacher, flüssiger Phasengrenzen sind in Kapitel 5 und 6 zu finden. Kapitel 5 behandelt zunächst wesentliche strukturelle und dynamische Eigenschaften eines Flüssig-flüssig-Phasengrenzsystems für einen festen Satz an Modellparametern. Die verwendeten Methoden zur Berechnung der interessierenden Größen werden dabei eingehend erläutert. Kapitel 6 stellt danach die Frage, wie und warum sich die strukturellen und dynamischen Eigenschaften verändern, wenn wichtige Modellparameter, wie z.B. die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen oder die Teilchenmasse, variiert werden. Hier erschließt sich der Vorteil einer modellhaften Behandlung der Phasengrenze, da die ermittelten Eigenschaftsänderungen eindeutig auf die Variationen der Modellparameter zurückgeführt werden können. Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit werden schließlich in Kapitel 7 zusammengefasst.

1. Einleitung

Kapitel 2

Grundzüge der statistischen Mechanik

2.1 Einführung in die statistische Mechanik

Die statistische Mechanik bildet den theoretischen Hintergrund für die numerische Simulation molekularer Vielteilchensysteme. Ihre Aufgabe besteht darin, makroskopische Größen aus mikroskopischen Informationen abzuleiten. Unter makroskopischen Größen versteht man Zustandsfunktionen, die sich im Rahmen der phänomenologischen Thermodynamik formell aus der Fundamentalgleichung herleiten lassen. Die Fundamentalgleichung enthält dabei die maximale Information über das System. Aus ihr lassen sich die intensiven Zustandsgrößen durch Ableitung nach den verschiedenen extensiven Zustandsgrößen bestimmen. Die phänomenologische Thermodynamik stellt somit für solche Berechnungen ein allgemeingültiges Gleichungsgerüst zur Verfügung, das die thermodynamischen Größen über mathematische Beziehungen miteinander verknüpft. Diese Beziehungen enthalten zunächst noch keine Informationen über das betrachtete Stoffsystem. Eine Annahme über die physikalischen Wechselwirkungen zwischen den

2. Grundzüge der statistischen Mechanik

Komponenten wird erst in Form einer Zustandsgleichung oder eines G^e -Modells [103] getroffen. Diese Modelle werden jedoch stets vom makroskopischen Standpunkt aus entwickelt und beruhen nur selten auf einer realistischen atomaren Vorstellung der Materie.

Im Gegensatz zur phänomenologischen Thermodynamik postuliert die statistische Mechanik, dass sich die Materie aus sehr vielen Atomen bzw. Molekülen zusammensetzt, deren Verhalten über klassisch-mechanische oder quantenmechanische Gesetze beschrieben werden kann. Durch die ständige Teilchenbewegung nimmt das System nacheinander verschiedene *Mikrozustände* an. Ein Mikrozustand kennzeichnet die mechanische Situation des Systems zu einem festen Zeitpunkt durch Lage und Impulse aller Teilchen. Das System kann jedoch nur solche Mikrozustände annehmen, die mit dem von außen beobachtbaren, thermodynamisch definierbaren *Makrozustand* verträglich sind. Der Makrozustand entspricht der physikalischen Situation des Systems und ist durch wenige thermodynamische Zustandsgrößen eindeutig festgelegt, beispielsweise durch die Fixierung des Systemvolumens V , der Teilchenzahl N und der Gesamtenergie E in einem adiabaten System. Aus der Kenntnis hinreichend vieler repräsentativer Mikrozustände kann man daher auf den Makrozustand und somit auf jede makroskopische Eigenschaft schließen. Diese Grundidee der statistischen Mechanik kann für die Durchführung molekularer Simulationen in eine einfache Vorschrift übersetzt werden: Generiere im ersten Schritt genügend viele Mikrozustände, die mit dem von außen auferlegten Makrozustand vereinbar sind; übersetze im zweiten Schritt die molekularen, mechanischen Informationen über Mittelwertbildung und, wenn möglich, über Korrelationsfunktionen in makroskopische Observable!

Das ursprüngliche Konzept war weitaus strenger formuliert und sah die Mittelung über die *virtuelle Gesamtheit* [91] aller möglichen Mikrozustände vor. Da die Gesamtheit aller möglichen Zustände in der Praxis jedoch nicht erfasst werden kann, muss man sich zwangsläufig auf eine ausreichende Anzahl von Mikrozuständen beschränken,

die möglichst repräsentativ für den gegebenen thermodynamischen Zustand sind. Diese Vorgehensweise ist mit einer experimentellen Messung vergleichbar, da sie sich aus der Fülle verschiedener Mikrozustände nicht einen einzelnen herausgreift, sondern den Messwert vielmehr aus sehr vielen aufeinanderfolgenden mikroskopischen Zuständen während einer endlichen Messzeit *ermittelt*.

Ziel molekularer Computersimulationen ist es, mittels geeigneter Algorithmen repräsentative Konfigurationen zu erzeugen, die mit den vorgegebenen thermodynamischen Bedingungen verträglich sind. Zwei mögliche Verfahren sind mit der *Monte-Carlo-(MC)-Simulation* und der *Molekulardynamik-(MD)-Simulation* gegeben. In der Monte-Carlo-Simulation werden zur Erzeugung repräsentativer Mikrozustände stochastische Elemente eingesetzt. Die makroskopische Observable ergibt sich dabei aus einem *Ensemble-* bzw. *Ortsmittel*. Bei der Molekulardynamiksimulation werden zum Auffinden geeigneter Konfigurationen hingegen dynamische Bewegungsgleichungen verwendet. Die Konfigurationen werden in diesem Fall über ein *Zeitmittel* und/oder *Ortsmittel* ausgewertet. Bevor beide Verfahren in Abschnitt 2.3 und 2.4 in ihren Grundzügen beleuchtet werden, stellt der Abschnitt 2.2 die wichtigsten Konzepte der statistischen Mechanik vor.

2.2 Konzepte der statistischen Mechanik

2.2.1 Die klassische Näherung

Die Dynamik molekularer Vielteilchensysteme wird in dieser Arbeit über klassische Bewegungsgleichungen beschrieben. Dieses Vorgehen stellt aus physikalischer Sicht, in der atomare und subatomare Teilchen in der Regel quantenmechanisch über die Schrödinger-Gleichung behandelt werden [60], eine Näherung dar. Mit Hilfe der *de-Broglie-Wellenlänge* Λ , die ein Maß für den Wellencharakter eines Teilchens ist, kann

2. Grundzüge der statistischen Mechanik

entschieden werden, ob es ausreicht, das System in klassischer Näherung zu behandeln oder ob man zu einer quantenmechanischen Beschreibung übergehen muss:

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}} . \quad (2.1)$$

Die de-Broglie-Wellenlänge Λ lässt sich aus der Planck'schen Konstanten h , der Teilchenmasse m , der Boltzmann-Konstanten k_B und der absoluten Temperatur T berechnen. Eine klassische Behandlung ist dann gerechtfertigt, wenn Λ viel kleiner ist als der mittlere Abstand a benachbarter nächster Teilchen ($\Lambda \ll a$). Flüssiges Argon am Tripelpunkt ist beispielsweise mit einem Verhältnis von $\Lambda/a \approx 0,04$ klassisch behandelbar. Gleichung 2.1 zeigt, dass für sehr leichte Elemente (z.B. Wasserstoff, Neon) oder für extrem niedrige Temperaturen die Systeme nicht mehr mit klassischen Bewegungsgleichungen beschrieben werden können. Die klassische Mechanik versagt insbesondere auch dann, wenn Elektronenbewegungen, wie sie etwa beim Ablauf chemischer Reaktionen von Bedeutung sind, beschrieben werden müssen.

2.2.2 Die Trajektorie im Phasenraum

In dem von Ludwig Boltzmann (1844–1906) begründeten Konzept der statistischen Mechanik wird ein System bestehend aus N Teilchen betrachtet, in dem der Bewegungszustand jedes Teilchens i durch seine Position \vec{r}_i in einem ortsfesten Koordinatensystem und seinen Impuls \vec{p}_i beschrieben ist. Betrachten wir das Teilchen als Massenpunkt mit einem Freiheitsgrad von drei, so kann der mechanische Mikrozustand des Gesamtsystems in einem $6N$ -dimensionalen *Phasenraum* (nach Ehrenfest auch kurz Γ -Raum [48]) als Punkt $\Gamma(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ dargestellt werden. Die ständige Teilchenbewegung führt zu einer zeitabhängigen Trajektorie $\Gamma(t) = \Gamma(\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t))$ im Phasenraum, die verschiedene Mikrozustände miteinander verbindet. Jeder Mikrozustand entspricht einer bestimmten mechanischen *Konfiguration* der Teilchen.

Die Phasenraumtrajektorie wird durch die Hamilton'schen Bewegungsgleichungen beschrieben [82]. In einem kartesischen Koordinatensystem lauten die Gleichungen:

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i} = \frac{\vec{p}_i}{m} = \dot{\vec{r}}_i \quad (2.2)$$

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i} = -\dot{\vec{p}}_i . \quad (2.3)$$

Die Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ entspricht der Gesamtenergie des Systems, die sich aus der kinetischen Energie $\mathcal{K}(\vec{p}^N)$ und der potentiellen Energie $\mathcal{U}(\vec{r}^N)$ der Teilchen zusammensetzt. Die Gesamtenergie muss in einem adiabaten System konstant sein:

$$\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \mathcal{K}(\vec{p}^N) + \mathcal{U}(\vec{r}^N) \quad (2.4)$$

$$= \frac{1}{2m} \sum_i \vec{p}_i^2 + \mathcal{U}(\vec{r}^N) = \text{const.} \quad (2.5)$$

Für den Fall N kugelsymmetrischer Teilchen ohne Bindungen lässt sich aus den Hamilton'schen Bewegungsgleichungen in einfacher Weise das zweite Newton'sche Gesetz ableiten. Die substantielle Ableitung der Gleichung 2.5 liefert zunächst

$$\frac{d\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}{dt} = \frac{1}{m} \sum_i \vec{p}_i \cdot \dot{\vec{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \vec{r}_i} \cdot \dot{\vec{r}}_i = 0 . \quad (2.6)$$

Ein Vergleich der beiden Terme aus Gleichung 2.6 mit dem totalen Differenzial von $\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$,

$$\frac{d\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}{dt} = \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{p}_i} \cdot \dot{\vec{p}}_i + \sum_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i} \cdot \dot{\vec{r}}_i = 0 , \quad (2.7)$$

ergibt zum einen die schon bekannte Gleichung 2.2, zum anderen den Zusammenhang

$$\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \vec{r}_i} = \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial \vec{r}_i} . \quad (2.8)$$

Der Gradient der potentiellen Energie $\partial \mathcal{U} / \partial \vec{r}_i$ entspricht bekanntermaßen der negativen Kraft \vec{F}_i auf das Teilchen i , was in Verbindung mit Gleichung 2.3 zur klassischen Newton'schen Bewegungsgleichung führt,

$$\vec{F}_i = \dot{\vec{p}}_i . \quad (2.9)$$

2.2.3 Ensembletheorie und Phasenraumdichte

Ein Gleichgewichtssystem lässt sich makroskopisch über eine geringe Anzahl von Zustandsvariablen beschreiben. Betrachtet man ein System mit K Komponenten, so ist dieses durch die Angabe von $K + 2$ unabhängigen Zustandsgrößen thermodynamisch vollständig beschrieben. Ein adiabates Ein-Komponenten-System beispielsweise ist durch die Festlegung der Anzahl im System enthaltener Teilchen N , des Systemvolumens V und der Gesamtenergie E thermodynamisch charakterisiert. Mit diesen makroskopischen Bedingungen sind jedoch unzählige mechanische Mikrozustände $\Gamma(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ im Phasenraum vereinbar, deren Gesamtheit in Abschnitt 2.1 als „virtuelle Gesamtheit“ bezeichnet wurde. Tatsächlich sind es sogar unendliche viele Mikrozustände, da die Phasenraumpunkte im thermodynamischen Grenzfall ($N \rightarrow \infty$, $N/V = \text{const.}$) beliebig dicht liegen.

Jedem mechanischen Mikrozustand, d.h. jedem Phasenraumpunkt $\Gamma(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$, kann nun eine Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ zugeordnet werden. Die Größe ρ wird als *Phasenraumdichte* bezeichnet. $\rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N$ ist demnach die Wahrscheinlichkeit, das System in dem Gebiet $[\vec{r}^N \dots \vec{r}^N + d\vec{r}^N]$ und $[\vec{p}^N \dots \vec{p}^N + d\vec{p}^N]$ des Phasenraums anzutreffen. Die Integration von $\rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ über den gesamten Orts- und Impulsraum liefert folglich den Wert eins:

$$\int \rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N = 1. \quad (2.10)$$

Die Phasenraumdichte $\rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ enthält die vollständige Information über das System, da alle möglichen Korrelationen zwischen den N Teilchen berücksichtigt werden. $\rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ bezeichnet die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass das erste Teilchen gerade den mechanischen Zustand (\vec{r}_1, \vec{p}_1) , das zweite Teilchen gerade den Zustand (\vec{r}_2, \vec{p}_2) , das dritte Teilchen gerade den Zustand (\vec{r}_3, \vec{p}_3) , usw. besitzt¹. Im Falle des abgeschlossenen Systems, das in der statistischen Mechanik als *mikrokanonisch* bezeichnet wird,

¹ $\rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ wird daher häufig als N -Teilchenverteilungsfunktion bezeichnet. Dementsprechend las-

entspricht die Phasenraumdichte einer Dirac'schen δ -Funktion,

$$\rho_{\text{NVE}} \propto \delta(\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) - E) \quad , \quad (2.11)$$

in der $\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ für die tatsächliche mikroskopische Systemenergie und E für die vorgegebene Energie stehen. Sämtliche Phasenraumpunkte, die mit einem abgeschlossenen System verträglich sind, liegen folglich geordnet auf der im Phasenraum aufgespannten Energiehyperfläche E . In der statistischen Mechanik wird die Annahme getroffen, dass alle Mikrozustände auf dieser Energiefläche mit gleicher Wahrscheinlichkeit angenommen werden können. Dieses wichtige Postulat, das eine Grundannahme der statistischen Mechanik darstellt, wird als *Prinzip der gleichen a-priori-Wahrscheinlichkeiten* bezeichnet.

Aufbauend auf dieser Voraussetzung lassen sich auch für andere Systembedingungen entsprechende Phasenraumdichten entwickeln. Beispielsweise kennen wir isotherme Systeme, in denen ein Energieaustausch mit der Umgebung zugelassen wird, oder isotherm-isobare Systeme, in denen zur Aufrechterhaltung des Drucks zusätzlich die Begrenzungen beweglich sind. In diesen Systemen kommt es durchaus vor, dass bestimmte Mikrozustände wahrscheinlicher sind als Zustände mit einer anderen Energie. Die Phasenraumpunkte dieser Systeme liegen in solchen Fällen nicht mehr wie in der mikrokanonischen Gesamtheit geordnet auf einer Energiefläche, sondern sind vielmehr wolkenartig im Phasenraum verteilt.

In Tabelle 2.1 sind die verschiedenen Phasenraumdichten ρ für die in dieser Arbeit verwendeten Systeme aufgeführt. Man erkennt, dass die Phasenraumdichte ρ_{NVT} des kanonischen Ensembles, das makroskopisch mit einem isothermen System korrespondiert, einer Boltzmann-Verteilung entspricht. Mikrozustände können bei konstanter Temperatur unterschiedliche Gesamtenergien \mathcal{H} annehmen. Sie werden jedoch mit steigenden sen sich auch k -Teilchenverteilungsfunktionen ($k < N$) formulieren. Die Zwei-Teilchenverteilungsfunktion $\rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N)^{(2)}$ drückt beispielsweise die Wahrscheinlichkeitsdichte aus, das erste aus N Teilchen am Ort \vec{r}_1 mit Impuls \vec{p}_1 und das zweite Teilchen am Ort \vec{r}_2 mit Impuls \vec{p}_2 zu finden.

2. Grundzüge der statistischen Mechanik

Bezeichnung	Kürzel	$\rho \propto$	makroskopische Bedingungen	thermodynamisches Potential
mikrokanonisch	NVE	$\delta(\mathcal{H} - E)$	abgeschlossen, isoliert	$S(N, V, E)$
kanonisch	NVT	$\exp\left(-\frac{\mathcal{H}}{k_B T}\right)$	geschlossen, isotherm	$F(N, V, T)$
isotherm-isobar	NPT	$\exp\left(-\frac{\mathcal{H}+PV}{k_B T}\right)$	isotherm- isobar	$G(N, P, T)$

Tabelle 2.1: Phasenraumdichten, makroskopische Bedingungen und charakteristische thermodynamische Potentiale der in dieser Arbeit verwendeten Ensembles.

Energiewerten \mathcal{H} immer unwahrscheinlicher. Im Fall isotherm-isobarer Bedingungen wird die Summe aus potentieller und kinetischer Energie \mathcal{H} durch die Volumenänderungsarbeit PV ergänzt, die das System zur Aufrechterhaltung des Drucks leisten muss.

Mikrozustände mit unterschiedlichen Phasenraumdichten dürfen bei der Bestimmung einer makroskopischen Eigenschaft nicht mehr gleich gewichtet werden, wie dies im mikrokanonischen System der Fall ist. Die zeitunabhängige mikroskopische Größe $\mathcal{A}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ trägt nun lediglich entsprechend ihrem Gewicht ρ zur makroskopischen Observablen A bei:

$$A = \langle \mathcal{A}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \rangle = \int \mathcal{A}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N. \quad (2.12)$$

Jede makroskopische Größe A , die sich entsprechend Gleichung 2.12 aus einem Integral über eine gewichtete mikroskopische Variable $\mathcal{A}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ berechnen lässt, wird definitionsgemäß als thermodynamische Zustandsfunktion bezeichnet. Im Gegensatz zu dynamischen (Transport-)Größen kennzeichnet sie eine strukturelle Eigenschaft der Materie.

Eine strenge Auslegung der Gleichung 2.12 bedeutet, dass für die Auswertung über

sämtliche Phasenraumpunkte integriert werden muss. Die Durchmusterung aller Phasenraumpunkte, die mathematisch der Lösung eines hochdimensionalen Integrals entspricht, ist für Vielteilchensysteme unmöglich. Zudem wäre dieses Vorgehen nicht effektiv, da sehr viele unwahrscheinliche Zustände mit verschwindend kleiner Phasenraum-dichte $\rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ berücksichtigt werden müssten, obwohl diese praktisch keinen Beitrag zum Integralwert leisten. Die hohe Anzahl unwahrscheinlicher Zustände resultiert aus vielen denkbaren Molekülüberlappungen, die unphysikalisch hohe potentielle Energien hervorrufen, für den makroskopischen Zustand des Systems jedoch nicht repräsentativ sind. Für die praktische Bestimmung einer makroskopischen Eigenschaft ist es deshalb ausreichend, ein Kollektiv aus repräsentativen, d.h. sehr wahrscheinlichen Mikrozuständen auszuwerten, die alle mit dem vorgegebenen Makrozustand verträglich sind. Dieses Kollektiv wird allgemein als *Ensemble* und der durch die gewinkelten Klammern gekennzeichnete Ausdruck $\langle \mathcal{A}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \rangle$ in Gleichung 2.12 als *Ensemblemittel* bezeichnet.

2.2.4 Die Zustandssumme

Nach der klassischen Betrachtungsweise liegen die Mikrozustände unendlich dicht zusammen, da die Bewegungsgleichungen formal jeden dynamischen Zustand ermöglichen. Aus quantenmechanischer Sicht nimmt aber jeder Mikrozustand aufgrund der Unschärferelation mindestens ein Phasenraumvolumen von $\Delta^{3N}r \Delta^{3N}p > h^{3N}$ ein [44]. Der gesamte Phasenraum lässt sich folglich in definierte Volumenzellen der Größe h^{3N} einteilen, die zusammen eine extrem große, jedoch prinzipiell abzählbare Menge darstellen. Die Summe aller dem System zur Verfügung stehenden Phasenraumzellen resp. aller möglichen Mikrozustände wird nach Planck als Zustandssumme Q bezeichnet [82]. Obwohl sie für Vielteilchensysteme analytisch nicht bestimmbar ist, kommt ihr in der statistischen Mechanik fundamentale Bedeutung zu. Abhängig von den makroskopi-

2. Grundzüge der statistischen Mechanik

schen Systembedingungen lassen sich aus ihr alle thermodynamischen Potentiale ableiten (vgl. Tabelle 2.1). Als Beispiel sei hier die Zustandssumme Q_{NVE} für das mikrokanonische Ensemble gegeben, die sich in der quasi-klassischen Formulierung wie folgt schreiben lässt:

$$Q_{NVE} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \delta(\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) - E) d\vec{r}^N d\vec{p}^N . \quad (2.13)$$

Die Integration über den gesamten Phasenraum entspricht der Abzählung der Volumenzellen der Größe h^{3N} , der Faktor $1/N!$ resultiert aus der Ununterscheidbarkeit der Teilchen. Aus der mikrokanonischen Zustandssumme wird die Entropie $S(N, V, E)$ über die Beziehung

$$S(N, V, E) = k_B \ln Q_{NVE} \quad (2.14)$$

definiert. Ist die Entropie $S = 0$, so bedeutet dies, dass das System nur einen einzigen Mikrozustand annehmen kann, die Zustandssumme also $Q_{NVE} = 1$ ist. Das ist beispielsweise für ideale Kristalle bei der Temperatur $T = 0$ K der Fall.

2.2.5 Die Ergodenhypothese

Laut Gleichung 2.12 ist es möglich, thermodynamische Eigenschaften durch Mittelung mit Wahrscheinlichkeitsdichten gewichteter mikroskopischer Größen zu bestimmen. Aus der experimentellen Erfahrung ist gleichzeitig intuitiv klar, dass eine makroskopisch gemessene Observable A das *Zeitmittel* $\overline{\mathcal{A}}$ über sich dynamisch entwickelnde Mikrozustände $\Gamma(\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t))$ ist:

$$A = \overline{\mathcal{A}(t)} = \frac{1}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} \mathcal{A}(\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t)) dt . \quad (2.15)$$

Beispielsweise ist die Druckmessung nichts anderes als eine zeitliche Mittelung über viele mikroskopische Impulsstöße an der Messfläche des Drucksensors. Makroskopische

Größen können also sowohl über die Bildung eines Ensemblemittels als auch über die Auswertung eines Zeitmittels berechnet werden. Die Gleichheit von Ensemblemittel und Zeitmittel wird in der statistischen Mechanik axiomatisch in der *Ergodenhypothese* [91] vorausgesetzt,

$$\langle \mathcal{A}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \rangle = \overline{\mathcal{A}(\Gamma(t))} . \quad (2.16)$$

Ein System, dessen zeitgemittelte Phasenraumtrajektorie (Gleichung 2.15) gleiche makroskopischen Eigenschaften liefert wie eine gewichtete Mittelung über ein Ensemble von Phasenraumpunkten (Gleichung 2.12), wird als *ergodisch* bezeichnet².

Nicht jedes System verhält sich indes ergodisch. Gläser, makromolekulare Systeme oder metastabile Phasen, in denen die Trajektorie aufgrund von hohen Energiebarrieren lange Zeit in einem bestimmten Phasenraumgebiet verweilt, gelten als nicht-ergodisch. In diesen Fällen findet nur eine eingeschränkte Durchmusterung des Phasenraums statt, deren Güte von der anfänglich gewählten Konfiguration abhängt. Monomolekulare Flüssigkeitssysteme, wie sie in dieser Arbeit behandelt werden, unterliegen bei moderaten Temperaturen nicht der Gefahr, nicht-ergodisch zu sein.

Die dargestellten Methoden der Mittelwertbildung können über zwei unterschiedliche Simulationstechniken realisiert werden, die in den Abschnitten 2.3 und 2.4 erläutert werden. Es wird vorgestellt, wie effiziente Methoden zur repräsentativen Durchmusterung des Phasenraums aussehen müssen. Zunächst wird das Monte-Carlo-Verfahren

²Die ursprüngliche Boltzmann'sche Bedeutung von *ergodisch* geht weiter und bezieht sich auf eine gedachte Phasenraumtrajektorie, die ausgehend von einer bestimmten Anfangskonfiguration nacheinander alle möglichen Phasenraumpunkte aufsucht und den gesamten Phasenraum durchmustert. In diesem Zusammenhang wird häufig die *Poincaré'sche Wiederholzeit* zitiert, die einem die unermessliche Vielzahl möglicher Konfigurationen vor Augen führt. Sie bezeichnet die Zeit, die die ergodische Trajektorie braucht, um wieder zur ursprünglichen Anfangskonfiguration zurückzukehren. Die Poincaré'sche Wiederholzeit ist für Vielteilchensysteme exorbitant und beträgt bereits für ein System mit $N = 256$ Teilchen etwa das 10^{1616} -fache des Alters des Universums [113]. Je nach Kosmologie wird dieses Alter auf 12 bis 15 Milliarden Jahre geschätzt [21, 31].

beschrieben, das den Phasenraum mit Hilfe stochastischer Elemente nach geeigneten Konfigurationen absucht. Im Anschluss daran wird die molekulardynamische Simulationmethode erläutert, die zur Phasenraumdurchmusterung klassische Bewegungsgleichungen einsetzt.

2.3 Die Monte-Carlo-Simulation

Thermodynamische Zustandsgrößen ergeben sich gemäß Gleichung 2.12 als Ensemblemittel einer mikroskopischen Beobachtungsgröße $\mathcal{A}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$. Repräsentative Beiträge der Beobachtungsgröße $\mathcal{A}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ lassen sich für das kanonische NVT -Ensemble mittels der Monte-Carlo-Simulation erzeugen [13, 14]. Das Integral in Gleichung 2.12 wird dazu in einen impuls- und einen ortsabhängigen Anteil aufgespalten:

$$\begin{aligned} A = \langle \mathcal{A}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \rangle &= \int \mathcal{A}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \rho_{\text{NVT}}(\vec{p}^N) d\vec{p}^N + \int \mathcal{A}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \rho_{\text{NVT}}(\vec{r}^N) d\vec{r}^N \\ &= A^{\text{id}} + A^e . \end{aligned} \quad (2.17)$$

Das Integral über den Impulsraum entspricht dem kinetischen (Idealgas-)Anteil der Größe A . Es kann analytisch ausgewertet werden, da die kanonische Phasenraumdichte ρ_{NVT} entsprechend Tabelle 2.1 eine Hamilton-Funktion $\mathcal{H}(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ enthält, die vom Impuls quadratisch abhängt. Dies führt für ein N -Teilchen-System bei der Integration zu einem expliziten Faktor von $(2\pi m k_B T)^{3N/2}$. Der zweite Term wird als Konfigurationsintegral bezeichnet und kann mittels des Monte-Carlo-Verfahrens ausgewertet werden. Dabei wird ausgehend von einer definierten, wahrscheinlichen Konfiguration ein zufällig ausgewähltes Molekül um eine zufällige Strecke verschoben. Ist die potentielle Energie der neuen Konfiguration kleiner als die der alten, so wird die Konfiguration akzeptiert und in das Ensemblemittel aufgenommen. Falls die potentielle Energie jedoch größer ist als vor der Verschiebung, dann wird die neue Konfiguration nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit akzeptiert, die proportional zum Boltzmann-Faktor

$\exp(-\Delta\mathcal{U}/k_B\mathcal{T})$ ist. Die Variable $\Delta\mathcal{U}$ steht für die Differenz der potentiellen Energie zwischen alter und neuer Konfiguration. Falls die neue Konfiguration abgelehnt wird, so muss die alte Konfiguration ein zweites Mal akzeptiert werden. Diese spezielle Art der Phasenraumdurchmusterung wird als *Metropolis-Algorithmus* [86] oder passender als *importance sampling* bezeichnet. Erst über den Metropolis-Algorithmus wird das Monte-Carlo-Verfahren für eine effiziente Auswertung des hochdimensionalen Konfigurationsintegrals in Gleichung 2.17 anwendbar. Konventionelle numerische Integrationsverfahren, die auf äquidistanten Stützstellen basieren, oder naive Monte-Carlo-Verfahren, die den Phasenraum mittels gleichverteilter Zufallszahlen durchmustern, versagen bei der Integralauswertung, da sie größtenteils unwahrscheinliche Phasenraumgebiete mit verschwindend geringer Phasenraumdichte $\rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$ durchwandern. Beipielsweise findet man in einem Hartkugelsystem mit $N = 100$ Teilchen am Gefrierpunkt unter 10^{260} Konfigurationen gerade eine einzige, deren Boltzmann-Faktor von null verschieden ist³.

Eine hinreichende Bedingung für die gleichmäßige Durchmusterung des Phasenraums durch den Metropolis-Algorithmus ist über das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität (*detailed balance*) gegeben [3]. Da in der Simulation ein Gleichgewichtszustand angestrebt wird, die Gleichgewichtsphasenraumdichte ρ_{eq} aber zu Beginn der

³Zur Veranschaulichung der verschiedenen Integrationsverfahren: Die Tiefe des Nils kann prinzipiell auf unterschiedliche Arten gemessen werden. In einem ersten Verfahren können auf dem gesamten afrikanischen Kontinent (Phasenraum) Messstellen in regelmäßigen Abständen verteilt werden. Davon werden die wenigsten – wenn überhaupt – einen Beitrag zum Ergebnis liefern. Für die allermeisten Messpunkte verschwindet der Integrand aus Gleichung 2.17. Ein naives Monte-Carlo-Verfahren, bei dem die Messstellen zufällig im Phasenraum „Afrika“ positioniert werden, bringt ebenfalls keinen Vorteil. Viele repräsentative Messstellen ergeben sich hingegen erst, wenn man den Phasenraum ausgehend von einer gültigen Messposition ausschließlich in der Umgebung des Nils durchmustert. Befindet sich der Messpunkt im Fluss, wird dieser akzeptiert; liegt er dagegen außerhalb, lehnt man die Position ab [42].

2. Grundzüge der statistischen Mechanik

Simulation nicht bekannt ist, muss ein Algorithmus gefunden werden, der sicherstellt, dass mit laufender Durchmusterung die Gleichgewichtsphasenraumdichte erreicht wird, $\rho \rightarrow \rho_{\text{eq}}$, d.h. die folgende detailed-balance-Bedingung immer erfüllt wird:

$$\rho(\Gamma_a) w(\Gamma_a \rightarrow \Gamma_n) = \rho(\Gamma_n) w(\Gamma_n \rightarrow \Gamma_a) . \quad (2.18)$$

In Gleichung 2.18 bezeichnet $\rho(\Gamma_a)$ die Phasenraumdichte des alten Zustands vor der Verschiebung, $\rho(\Gamma_n)$ die des neuen Zustands nach der Verschiebung. $w(\Gamma_a \rightarrow \Gamma_n)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass das System vom alten Mikrozustand Γ_a in den neuen Zustand Γ_n übergeht. Durch Bedingung 2.18 wird sichergestellt, dass der Algorithmus das System nicht mehr aus dem Gleichgewicht bringt, wenn es einmal erreicht worden ist. Metropolis *et al.* [86] zeigen anhand physikalischer Argumente, dass ihr Algorithmus ein kanonisches Gleichgewichtsensemble mit der richtigen Gleichgewichtsphasenraumdichte $\rho_{\text{eq}} = \rho_{\text{NVT}}$ liefert.

Betrachten wir zwei Konfigurationen Γ_a und Γ_n mit den potentiellen Energien $\mathcal{U}_a - \mathcal{U}_n = \Delta\mathcal{U} < 0$. Die Übergangswahrscheinlichkeit $w(\Gamma_n \rightarrow \Gamma_a)$, vom neuen Zustand in den alten Zustand zurück zu gelangen, ist entsprechend der zu Beginn getroffenen Vorschrift gleich eins. Der umgekehrte Schritt hat die Wahrscheinlichkeit $w(\Gamma_a \rightarrow \Gamma_n) = \exp(-(\mathcal{U}_n - \mathcal{U}_a)/k_B\mathcal{T})$. Mit der detailed-balance-Bedingung 2.18 ergibt sich im Gleichgewichtsfall

$$\frac{\rho(\Gamma_a)}{\rho(\Gamma_n)} = \frac{\exp(-\mathcal{U}_a/k_B\mathcal{T})}{\exp(-\mathcal{U}_n/k_B\mathcal{T})} = \exp\left(\frac{-\Delta\mathcal{U}}{k_B\mathcal{T}}\right) . \quad (2.19)$$

Die neue Konfiguration wird demnach nur mit der Wahrscheinlichkeit $\exp(-\Delta\mathcal{U}/k_B\mathcal{T})$ akzeptiert. Im Simulationsalgorithmus wird die Annahme oder Ablehnung der Konfiguration durch Erzeugung einer Zufallszahl R aus einer gleichförmigen Verteilung im Intervall $[0, 1]$ realisiert. Wenn $R < \exp(-\Delta\mathcal{U}/k_B\mathcal{T})$ ist, wird die neue Konfiguration angenommen, anderenfalls abgelehnt. Da die akzeptierten Mikrozustände mit den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten aufgesucht werden, sind sie automatisch mit der

Phasenraumdicke ρ gewichtet. Die mikroskopische Beobachtungsgröße $\mathcal{A}(\Gamma(\tau))$ der τ -ten akzeptierten Konfiguration fließt direkt in die Berechnung des Ensemblemittels ein,

$$A = \langle \mathcal{A} \rangle = \frac{1}{\tau_{\max}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\max}} \mathcal{A}(\Gamma(\tau)) . \quad (2.20)$$

τ_{\max} bezeichnet die Anzahl akzeptierter Konfigurationen.

2.4 Die Molekulardynamiksimulation

Die Durchmusterung des Phasenraums mittels molekulardynamischer Simulationen basiert auf dynamischen Bewegungsgleichungen, die für alle N Teilchen im System aufgestellt und simultan gelöst werden. Die Bewegungsgleichungen beschreiben die zeitliche Entwicklung der Phasenraumtrajektorie $\Gamma(t)$ vom Zeitpunkt t zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ und generieren auf diese Weise sukzessive neue Konfigurationen. Wir beschränken uns zunächst auf die Anwendung der klassischen Newton'schen Bewegungsgleichungen 2.9, die für die Erzeugung einer Trajektorie im mikrokanonischen NVE -Ensemble gelöst werden müssen. Durch Verwendung dieser Bewegungsgleichungen ist sichergestellt, dass das dynamische Verhalten der Teilchen bzw. die Phasenraumtrajektorie physikalisch korrekt wiedergegeben wird. Das *Zeitmittel* $\overline{\mathcal{A}}$ der mikroskopischen Untersuchungsgröße $\mathcal{A}(\Gamma(t))$ ergibt sich dann aus der Mittelung längs der in der Simulation erzeugten Phasenraumtrajektorie:

$$A = \overline{\mathcal{A}(t)} = \frac{1}{t_{\max}} \int_0^{t_{\max}} \mathcal{A}(\Gamma(t)) dt . \quad (2.21)$$

Molekulardynamische Rechnungen erzeugen die mikroskopischen Variablen $\mathcal{A}(\Gamma(\tau))$ zu diskreten Zeitpunkten $t_\tau = \tau \cdot \Delta t$. Die Größe Δt bezeichnet die Zeitschrittweite des Integrationsalgorithmus und $\tau = 1, \dots, \tau_{\max}$ den Index des jeweiligen Zeitschritts. Das

2. Grundzüge der statistischen Mechanik

Integral in Gleichung 2.21 lässt sich folglich als Summe schreiben:

$$A = \overline{\mathcal{A}(t)} = \langle \mathcal{A}(\Gamma(\tau)) \rangle = \frac{1}{\tau_{\max}} \sum_{i=1}^{\tau_{\max}} \mathcal{A}(\Gamma(\tau)) . \quad (2.22)$$

Zeitmittelwerte werden – gemäß der in der Literatur üblichen Nomenklatur – in der vorliegenden Arbeit wie Ensemblemittel durch gewinkelte Klammern $\langle \dots \rangle$ gekennzeichnet.

Anders als beim Monte-Carlo-Verfahren liegen die mittels der Newton'schen Bewegungsgleichungen erzeugten Konfigurationen nicht verstreut im Phasenraum, sondern sind über die Zeit entlang einer Trajektorie miteinander verknüpft. Dieser entscheidende Unterschied ermöglicht es, zusätzlich zu strukturellen Größen die Zeitinformation in der Simulation auszuwerten und daraus dynamische Eigenschaften, insbesondere Transportkoeffizienten, zu berechnen. Die Zeit kann bei Verwendung der Newton'schen Bewegungsgleichungen physikalisch interpretiert werden, da die Dynamik der Teilchen physikalischen Gesetzmäßigkeiten unterliegt. Um repräsentative Konfigurationen für nicht-adiabate Systembedingungen zu ermitteln, müssen jedoch nicht notwendigerweise physikalisch begründete Bewegungsgleichungen eingesetzt werden. Je nachdem, welche thermodynamischen Bedingungen dem System aufgeprägt werden (vgl. Tabelle 2.1), können beliebig formulierte Bewegungsgleichungen verwendet werden, die mit diesen Bedingungen verträgliche Konfigurationen generieren. Dabei spielt es keine Rolle mehr, ob die Bewegungsgleichungen physikalisch interpretierbar sind oder ob sie deterministische oder stochastische Elemente enthalten. Die Bewegungsgleichungen werden in diesem Fall als Vorschrift verstanden, sukzessive repräsentative Konfigurationen für die Mittelung zu erzeugen. Die Variable t ist im strengen physikalischen Sinn nicht mehr als Zeit interpretierbar, sondern agiert nun lediglich als Propagator, der den Algorithmus zu neuen Konfigurationen treibt.

2.4.1 Molekulardynamiksimulation als Computerexperiment?

Die Vorgehensweise bei molekulardynamischen Simulationen entspricht einem experimentellen Ansatz: Man überlässt das System unter kontrollierten Bedingungen sich selbst und wertet anschließend die aufgenommenen Daten aus. Diese Ähnlichkeit hat dazu geführt, Molekulardynamiksimulationen als *Computerexperimente* zu bezeichnen, obschon dieser Begriff mit Vorsicht zu verwenden ist [134]. Befürworter dieser Interpretation führen an, dass molekulardynamische Simulationen, analog zu Experimenten, in der Vergangenheit immer wieder Theorien bestätigen oder verwerfen konnten. Gegner erwidern, dass trotz allem jede Simulation auf einem mathematisch-physikalischen Modell basiert, das mit all seinen Annahmen per se eine vereinfachte Abbildung der Realität darstellt. Bei der Beurteilung der Genauigkeit und Verlässlichkeit von Computersimulationen – nicht nur von molekularen Simulationen! – werden diese Aspekte häufig aus den Augen verloren [49].

2.5 Resümee

Anders als in der phänomenologischen Thermodynamik, die axiomatisch auf den beiden Hauptsätzen basiert, beruht die statistische Mechanik auf einer atomistisch-mechanischen Vorstellung der Materie. Makroskopische Eigenschaften können hierbei zum einen als Zeitmittel entlang einer Phasenraumtrajektorie oder zum anderen als Mittelwerte von mit Wahrscheinlichkeitsdichten gewichteten mikroskopischen Größen gewonnen werden. Die erste Methode wird unter Verwendung von Bewegungsgleichungen in molekulardynamischen Simulationen umgesetzt. Monte-Carlo-Verfahren bedienen sich der zweiten Methode und generieren unter Verwendung von Zufallselementen repräsentative Konfigurationen für ein vorgegebenes Ensemble.

2. Grundzüge der statistischen Mechanik

Kapitel 3

Grundlagen molekulardynamischer Simulationen

3.1 Einführung in die molekulardynamische Simulationstechnik

Molekulardynamik-(MD)-Simulationen bieten die Möglichkeit zur Untersuchung struktureller und dynamischer Eigenschaften der Materie auf molekularem Niveau. Sie haben sich in den letzten zwei Jahrzehnten aufgrund der sich rasant entwickelnden Rechnertechnik in vielen Teilgebieten der Naturwissenschaften etabliert [130] und finden nun auch zunehmend Eingang in die Ingenieurwissenschaften [22, 47]. Die Vorteile molekulardynamischer Simulationen liegen in der breiten Anwendbarkeit, da sie unabhängig vom Aggregatzustand und den thermodynamischen Bedingungen die Behandlung homogener sowie heterogener Systeme erlauben. Molekulardynamiksimulationen tragen in vielen Fällen zum molekularen Verständnis der ablaufender Vorgänge bei und sind dort von Nutzen, wo ein analytisches Modell oder eine experimentelle Vorgehensweise

3. Grundlagen molekulardynamischer Simulationen

versagen. Insbesondere für die theoretisch schwer zu beschreibenden Flüssigkeiten, die in verfahrenstechnischen Prozessen von besonderer Bedeutung sind, stellt die Molekulardynamik ein wertvolles Hilfsmittel zur Untersuchung ihrer mikroskopischen Beschaffenheit dar. Der Einsatz molekularer Simulationen hat in den meisten Fällen die Beantwortung qualitativer Fragen zum Ziel und dient weniger der Bestimmung numerisch korrekter Zahlenwerte.

Um die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten molekulardynamischer Simulationen bei physikalischen, chemischen und biologischen Fragestellungen zu verdeutlichen, werden im Folgenden exemplarisch einige wenige Anwendungsfelder vorgestellt. Die Untersuchung struktureller und dynamischer Eigenschaften monoatomarer und molekularer Flüssigkeiten bzw. Flüssigkeitsgemischen ist seit Anbeginn der molekulardynamischen Technik von großer Bedeutung [1, 55, 99, 101]. Ein besonderes Interesse gilt der Aufklärung des Verhaltens und der Struktur gelöster Moleküle in wässrigen und nicht-wässrigen Lösungsmitteln [119]. Die Untersuchung von Phasengleichgewichten ist mit Mitteln der Molekulardynamik zwar prinzipiell möglich, jedoch aus Gründen der Effizienz eher Gegenstand von Monte-Carlo-Simulationen [71]. Insbesondere dann, wenn extreme Versuchsbedingungen eine experimentelle Herangehensweise schwer oder sogar unmöglich machen, ist die Molekulardynamik in vielen Fällen das Mittel der Wahl: beispielsweise bei der Untersuchung von Salzschnmelzen [146], überkritischen Fluiden [93] oder Flüssigkeiten unter hohem Druck und hoher Temperatur, die häufig im Rahmen geologischer Untersuchungen von Interesse sind [16]. Des Weiteren verspricht man sich mit Hilfe der Molekulardynamik ein besseres Verständnis von Keimbildungsvorgängen in Kristallisations- oder Kondensationsprozessen zu gewinnen [73]. Ein weiteres großes Anwendungsfeld bilden die komplexen Flüssigkeiten, wie Polymerschmelzen oder Flüssigkristalle, deren kompliziertes Phasenverhalten in molekulardynamischen Simulationen untersucht werden kann [80]. Seit Anfang der achtziger Jahre werden in zunehmendem Maße auch biologische Systeme untersucht, die eine aufwändige

Modellierung der Wechselwirkungen und eine extrem hohe Rechenzeit erfordern. Heute bildet dieser Zweig der Molekulardynamik eine eigene große Disziplin. Gegenstand der Untersuchung sind in diesem Zusammenhang häufig Penetrationsvorgänge von Molekülen in biologischen Membranen oder das Verhalten von Proteinen in Lösungsmitteln [119].

Molekulardynamische Simulationen unterliegen trotz ihres breiten Einsatzbereiches und ihres universellen Charakters einer Reihe von Einschränkungen. Es leuchtet ein, dass die Simulation makroskopisch großer Systeme mit einer typischen Teilchenanzahl in der Größenordnung der Avogadro-Zahl ($N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) selbst in ferner Zukunft nicht durchführbar sein wird. Die heute zugänglichen Ressourcen machen eine Reduzierung der Systemgröße auf eine verträgliche Anzahl von einigen hundert bis einigen tausend Teilchen unumgänglich. Die räumliche Einschränkung hat zur Folge, dass mesoskopische Phänomene im μm -Bereich (z.B. der diffuse Phasengrenzbereich in der Nähe des kritischen Punkts) oder gar makroskopische Effekte (z.B. die Rissausbreitung in Metallen [19, 107]) noch nicht standardmäßig untersucht werden können. Hinzu kommt aufgrund limitierter Rechenzeit eine zeitliche Einschränkung, welche die maximale Simulationszeit auf einige Nanosekunden begrenzt [130] und damit die Untersuchung langsamer molekularer Vorgänge erschwert¹. Abbildung 3.1 fasst die räumlichen und zeitlichen Begrenzungen, innerhalb derer eine molekulardynamische Simulation stattfinden kann, graphisch zusammen [16].

¹Ein Beispiel für eine sehr rechenzeitintensive Simulation ist die Untersuchung langsamer Proteinfaltungsvorgänge. Proteine, deren spezifische biochemische Funktion sich erst durch den dynamischen Faltungsprozess ausbildet, weisen eine Langzeitdynamik mit typischen Zeiten deutlich länger als 10 ns auf.

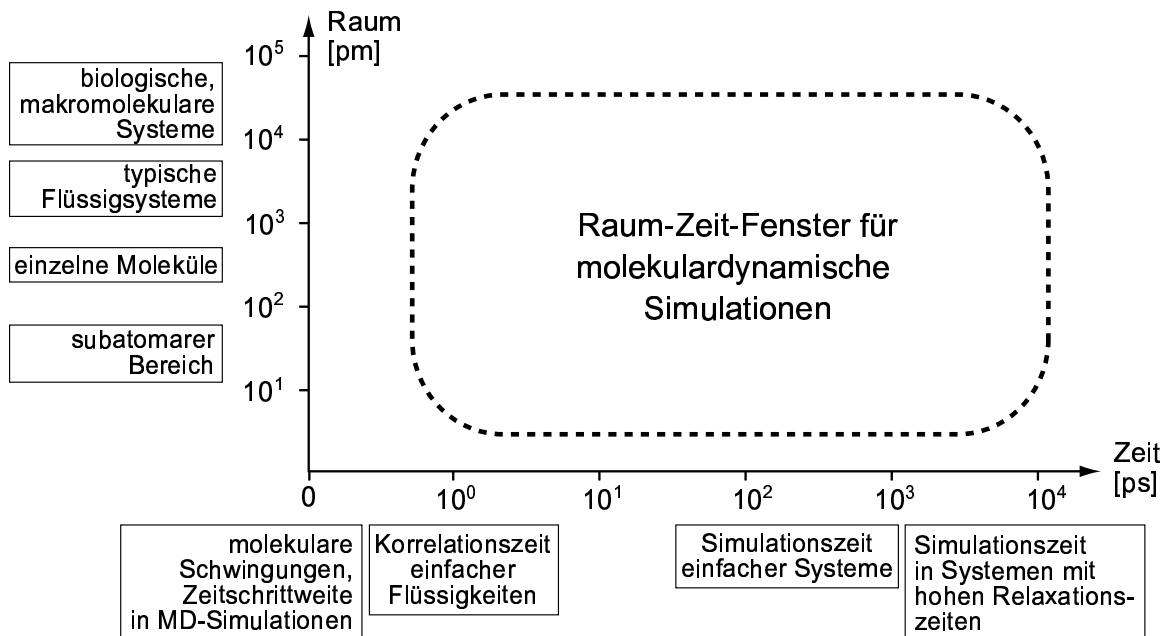


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des Raum-Zeit-Fensters für molekulardynamische Simulationen. Entlang der Raum-Achse werden den verschiedenen Größenordnungen charakteristische Systemgrößen zugeordnet. Typische Flüssigkeitssysteme mit etwa hundert bis einigen tausend Teilchen lassen sich in einem Volumen von 1000^3 bis 10000^3 pm³ realisieren; makromolekulare Systeme beinhalten etwa 10^3 bis $2 \cdot 10^4$ Atome. Die typische Simulationszeit einfacher Flüssigkeitssysteme liegt zwischen 100 und 1000 ps.

3.2 Intermolekulare Wechselwirkungen

Alle makroskopischen Stoffeigenschaften – seien es Dampfdrücke, Oberflächenspannungen oder Viskositäten – werden letztendlich durch die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen des Systems bestimmt. Die Wechselwirkungsenergien können im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung, die die schnellen Elektronenbewegungen von den wesentlich langsameren Kernbewegungen trennt, quantenmechanisch mit Hilfe der Schrödinger-Gleichung berechnet werden [39]. Bei festgehaltenen Kernkoordinaten,

z.B. zweier Atome im Vakuum, können zunächst die Wellenfunktionen der Elektronen und die zugehörigen Wechselwirkungsenergien zwischen den Atomen berechnet werden. Durch Variation der Kernkoordinaten und erneute Lösung der Schrödinger-Gleichung kann anschließend bestimmt werden, wie die Wechselwirkungsenergien vom Abstand der Atome abhängen. Auf diese Weise lässt sich eine *Potentialfunktion* formulieren, die die Wechselwirkungsenergie als Funktion des Teilchenabstandes wiedergibt. Molekulare Simulationen verzichten in der Regel auf die extrem rechenintensive Berechnung der Schrödinger-Gleichung und verwenden vorgefertigte *Wechselwirkungspotentiale*. Die Potentialfunktionen können dabei sowohl theoretisch aus quantenmechanischen Rechnungen als auch empirisch über Angleichung der spezifischen Potentialparameter an experimentell gemessene Daten bestimmt werden [16].

Die Wechselwirkungsenergien können – unabhängig von der Art, wie sie beschrieben werden, – in *intramolekulare* und *intermolekulare* Beiträge unterteilt werden: Erstere treten zwischen kovalent gebundenen Atomen innerhalb eines Moleküls auf und werden durch verschiedenartige Deformationen der Gleichgewichtsgeometrie des Moleküls hervorgerufen, beispielsweise durch Dehnungen und Torsionen einer Molekülbindung oder Verformung der Bindungswinkel. Die intermolekularen Wechselwirkungen treten dagegen zwischen einzelnen Molekülen auf und reichen von starken, langreichweitigen Coulomb'schen Wechselwirkungen bis zu relativ schwachen Dispersionswechselwirkungen. Da in dieser Arbeit ausschließlich monoatomare Flüssigkeiten behandelt werden, spielen intramolekulare Wechselwirkungen im Folgenden keine Rolle. Wir beschränken uns daher auf die intermolekularen Wechselwirkungen, die für ein System aus N Atomen als Summe einzelner Energieterme geschrieben werden können:

$$U^{\text{tot}} = \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Atome } i}} U^{(1)}(\vec{r}_i) + \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Paare } (i,j)}} U^{(2)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Triplets } (i,j,k)}} U^{(3)}(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (3.1)$$

Der erste Term $U^{(1)}$ entspricht dem Einfluss eines externen Potentialfeldes und beinhaltet damit auch die Darstellung von begrenzenden Systemwänden. Die übrigen Ter-

3. Grundlagen molekulardynamischer Simulationen

me in Gleichung 3.1 drücken Wechselwirkungen zwischen Teilchenpaaren (i, j) , Teilchentriplets (i, j, k) , usw. aus. Vier-Körper-Wechselwirkungen werden aufgrund ihres vernachlässigbaren Beitrags nicht mehr berücksichtigt. Der Anteil des Drei-Körper-Potentials $U^{(3)}$ ist hingegen nicht vernachlässigbar und trägt im Fall von flüssigem Argon mit etwa 10 % zum Gesamtpotential bei [6, 32].

Die Berechnung der Wechselwirkungen ist der bei weitem rechenintensivste Schritt in einer Molekulardynamiksimulation. Für N Teilchen müssen allein schon $N \cdot (N - 1)/2 \approx N^2$ Paarwechselwirkungen bestimmt werden; Drei-Körper-Wechselwirkungen skalieren sogar mit $N \cdot (N - 1) \cdot (N - 2)/6 \approx N^3$. Aus diesem Grund werden in den meisten Fällen die Drei-Körper-Wechselwirkungen nicht explizit berücksichtigt, sondern mit den Paarwechselwirkungen $U^{(2)}$ zu einem *effektiven Paarpotential* $U_{\text{eff}}^{(2)}$ zusammengefasst. Das effektive Paarpotential beschreibt die Wechselwirkungen eines Teilchenpaares (i, j) unter Berücksichtigung des Einflusses aller übrigen $N - 2$ Nachbarn. Es hängt ausschließlich von den intermolekularen Abständen $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$ ab:

$$U^{\text{tot}} = \sum_{\substack{\text{alle} \\ \text{Paare } (i,j)}} U_{\text{eff}}^{(2)}(r_{ij}) . \quad (3.2)$$

Abbildung 3.2 veranschaulicht diesen Sachverhalt am Beispiel eines Teilchenpaares, dessen Wechselwirkungen unter dem Einfluss eines dritten Teilchens stehen. Abhängig von seiner Position verändert es die Elektronendichteverteilungen der Atome i und j und infolgedessen das zwischen ihnen auftretende Wechselwirkungspotential. Das effektive Paarpotential $U_{\text{eff}}^{(2)}$ berücksichtigt diesen Einfluss und mittelt über alle Positionen benachbarter Teilchen. Durch Verwendung effektiver Paarpotentiale $U_{\text{eff}}^{(2)}$ und Vernachlässigung des Drei-Körper-Potentials wird die Rechenzeit deutlich verkürzt. Trotzdem nimmt die Berechnung der Kräfte immer noch etwa 95 % der gesamten Rechenzeit in Anspruch. Dieser Missstand hat eine Vielzahl von Verfahren hervorgebracht, die die Auswertung der Wechselwirkungen beschleunigen. Die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren – die Nachbarschaftsliste, der Cut-off-Radius und der Multiple-Timestep-

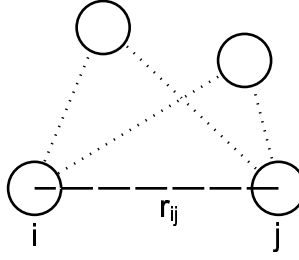


Abbildung 3.2: Das Zwei-Körper-Potential $U^{(2)}$ zwischen den Teilchen i und j wird durch die Gegenwart eines dritten Teilchens beeinflusst.

Algorithmus – werden in Abschnitt 3.3.2 diskutiert.

3.2.1 Das Lennard-Jones-Potential

Für eine quantitativ korrekte Vorhersage thermodynamischer Stoffeigenschaften aus molekulardynamischen Simulationen muss ein möglichst genaues, meist aufwändig zu erstellendes Potentialmodell verwendet werden, das die tatsächlichen Wechselwirkungen realitätsgetreu nachbildet. Um grundsätzliche Aussagen über strukturelle und dynamische Eigenschaften der Materie zu treffen, genügen in vielen Fällen dagegen sehr viel einfachere, idealisierte Potentialmodelle, die die Flüssigkeitsmoleküle als kugelsymmetrische Teilchen mit der Masse m_i abbilden. Ein solches für Flüssigkeitssimulationen häufig verwendetes Wechselwirkungsmodell ist das *Lennard-Jones-(LJ)-Potential*. Es besteht aus einem repulsiven und einem attraktiven Term und lautet in seiner ursprünglichen Form mit den Parametern p , q , ϵ und σ [76]

$$U^{\text{LJ}}(r_{ij}) = \frac{p}{p-q} \left(\frac{p}{q} \right)^{\frac{q}{p-q}} \cdot \epsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^p - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^q \right]. \quad (3.3)$$

Fritz London legt in seiner Arbeit über die Dispersionswechselwirkungen [4] nahe, zur Modellierung der anziehenden Wechselwirkungen $q = 6$ zu wählen. Ohne physikalischen Hintergrund, vielmehr aus pragmatischen Gründen, wurde für den repulsiven Term

3. Grundlagen molekulardynamischer Simulationen

$p = 2 \cdot q = 12$ gewählt. Dieser Ansatz führt zum bekannten, in zahlreichen Simulationen verwendeten Lennard-Jones-(12-6)-Potential mit seinen charakteristischen Parametern ϵ und σ ,

$$U^{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4 \cdot \epsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (3.4)$$

Abbildung 3.3 zeigt exemplarisch den auf den Boltzmann-Faktor k_B bezogenen Verlauf der Lennard-Jones-Potentialfunktion für das annähernd kugelförmige Methan. Der energetische Parameter ϵ kennzeichnet die Tiefe der Potentialmulde. Die Größe σ entspricht dem Nulldurchgang des Graphen und wird als Maß für den Teilchendurchmesser gedeutet. Der repulsive Term dominiert durch die Potenz 12 bei kleinen intermolekula-

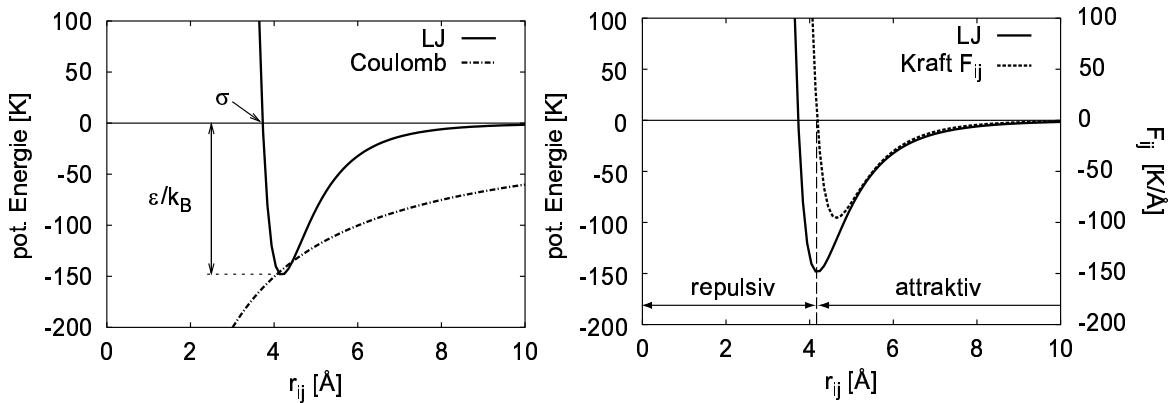


Abbildung 3.3: Das Lennard-Jones-Potential für Methan mit $\sigma = 3,728 \text{ \AA}$ und $\epsilon/k_B = 148,55 \text{ K}$. Zum Vergleich ist im linken Diagramm das attraktive Wechselwirkungspotential zweier ungleicher Ladungen mit $q = 0,06 |e|$ dargestellt. Das rechte Diagramm veranschaulicht die Aufteilung in einen repulsiven und einen attraktiven Anteil sowie den Betrag der Kraft $F_{ij} = -|\nabla U_{ij}|$ zwischen den Teilchen i und j .

ren Abständen r_{ij} . Der steile Anstieg des repulsiven Astes kann quantenmechanisch unter anderem auf das Pauli-Prinzip [5] zurückgeführt werden, das besagt, dass es in einer Atomhülle keine Elektronen geben darf, die in allen Quantenzahlen übereinstimmen.

Eine Überlappung von Elektronenhüllen ist daher unzulässig. Die negativen attraktiven Wechselwirkungen überwiegen hingegen für große intermolekulare Abstände. Sie werden in der Regel als Dispersions- oder van-der-Waals-Wechselwirkungen bezeichnet und resultieren aus kurzlebigen, schwachen Dipolmomenten, die durch Fluktuationen der Elektronendichteverteilungen entstehen. Dass es sich um verhältnismäßig schwache Wechselwirkungen handelt, ist auch in Abbildung 3.3 illustriert. Im linken Diagramm ist zum Vergleich das attraktive Coulomb-Potential zweier ungleicher Punktladungen eingezeichnet, die mit der relativ schwachen Ladung von $q = 0,06 |e|$ versehen sind. Verglichen mit den viel stärkeren, langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkungen, die lediglich proportional zu r_{ij}^{-1} abfallen, werden Lennard-Jones-Wechselwirkungen daher häufig als kurzreichweitig bezeichnet.

Die Kraft, die zwei Teilchen aufeinander ausüben, ergibt sich im Falle konservativer Potentialfelder, wie sie hier vorliegen, aus dem negativen Gradienten des Potentials,

$$\vec{F}_{ij} = -\nabla U(r_{ij}) . \quad (3.5)$$

Der Verlauf der Kraft \vec{F}_{ij} ist betragsmäßig im rechten Bild der Abbildung 3.3 dargestellt.

Es wird oft verkannt, dass der repulsive Term des Lennard-Jones-Potentials für die Beschreibung von Flüssigkeiten wichtiger ist als der attraktive Term. Bereits rein repulsive Wechselwirkungen sind in der Lage, einen Großteil der Flüssigkeitseigenschaften abzubilden [79]. Dies belegen zahlreiche Arbeiten am Hartkugelfluid in der Frühzeit molekuldynamischer Simulationen, in denen Flüssigkeitsstrukturen und Phasenübergänge untersucht wurden [49]. Insbesondere kann über ein rein repulsives Hartkugelpotential der Phasenübergang zwischen Flüssigkeit und Festkörper in einer molekularen Simulation abgebildet werden². Durch Hinzunahme attraktiver Wechselwirkungen lassen sich

²Alder und Wainwright [1] und Wood und Jacobson [145] zeigten Mitte der 1950er Jahre in molekularen Simulationen, dass ein System harter Kugeln einen Fest-flüssig-Phasenübergang 1. Ordnung

überdies Dampf-flüssig-Übergänge simulieren und somit vollständige Phasendiagramme erstellen [117].

3.2.2 Die Lorentz-Berthelot-Kombinationsregeln

In Gemischen müssen neben den Wechselwirkungen zwischen gleichartigen Komponenten auch solche zwischen ungleichartigen modelliert werden. Zur Bestimmung der Wechselwirkungsparameter σ und ϵ zwischen ungleichartigen Komponenten werden empirische Kombinationsregeln verwendet. Zu den bekanntesten zählen die Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln [61, 78],

$$\sigma_{kl} = \frac{1}{2} \cdot (\sigma_{kk} + \sigma_{ll}) \quad (3.6)$$

und

$$\epsilon_{kl} = \sqrt{\epsilon_{kk} \cdot \epsilon_{ll}} \ , \quad (3.7)$$

in denen die Indizes k und l verschiedene Spezies bezeichnen. Die Lorentz-Berthelot-Regeln erlauben eine empirisch begründete Modellierung einfacher Mehrkomponentensysteme. Treten mäßige Nichtidealitäten auf, so können diese oft über zwei zusätzliche Parameter ζ und ξ beschrieben werden:

$$\sigma_{kl} = \zeta \cdot \frac{1}{2} \cdot (\sigma_{kk} + \sigma_{ll}) \quad (3.8)$$

und

$$\epsilon_{kl} = \xi \cdot \sqrt{\epsilon_{kk} \cdot \epsilon_{ll}} \ . \quad (3.9)$$

aufweist und beendeten damals eine kontroverse Debatte in der statistischen Mechanik [42].

3.2.2.1 Die Bestimmung der Lennard-Jones-Parameter

Die Lennard-Jones-Parameter σ und ϵ der Reinstoffe können theoretisch über quantenmechanische Rechnungen oder empirisch über Anpassung an experimentell bestimmte Daten ermittelt werden. Im Folgenden wird eine häufig verwendete Methode skizziert, bei der die Lennard-Jones-Parameter aus einer Anpassung an den zweiten Virialkoeffizienten gewonnen werden.

Reales Gasverhalten kann über die druckexplizite Leiden-Form der Virialgleichung [68] beschrieben werden:

$$\frac{pV}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V} + \frac{C(T)}{V^2} + \dots \quad (3.10)$$

V bezeichnet in diesem Fall das molare Volumen. Der zweite Virialkoeffizient $B(T)$, der für ideale Gase verschwindet, stellt ein Maß für die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen dar. Er ist eng mit dem Wechselwirkungspotential $U(r)$ verknüpft und lässt sich über die Beziehung

$$B(T) = -\frac{2\pi N_A}{3k_B T} \int_0^\infty r^3 \frac{dU(r)}{dr} e^{-U(r)/k_B T} dr \quad (3.11)$$

aus diesem ableiten. Durch Einführen der reduzierten Größen $T^* = k_B T / \epsilon$, $r^* = r / \sigma$ und $B^* = B / (2/3\pi N_A \sigma^3)$ kann Gleichung 3.11 umformuliert werden in

$$B^*(T^*) = -\frac{4}{T^*} \int_0^\infty r^{*2} \left(-\frac{12}{r^{*12}} + \frac{6}{r^{*6}} \right) e^{-\frac{4}{T^*} \left(\frac{1}{r^{*12}} - \frac{1}{r^{*6}} \right)} dr^* \quad (3.12)$$

Das Integral kann analytisch unter Verwendung der Gammafunktion $\Gamma(x)$ gelöst werden und man erhält die Beziehung

$$B^*(T^*) = \sum_{j=0}^{\infty} b^{(j)} T^{*-(2j+1)/4} \quad (3.13)$$

mit den Koeffizienten

$$b^{(j)} = -\frac{2^{j+1/2}}{4j!} \Gamma\left(\frac{2j-1}{4}\right) \quad (3.14)$$

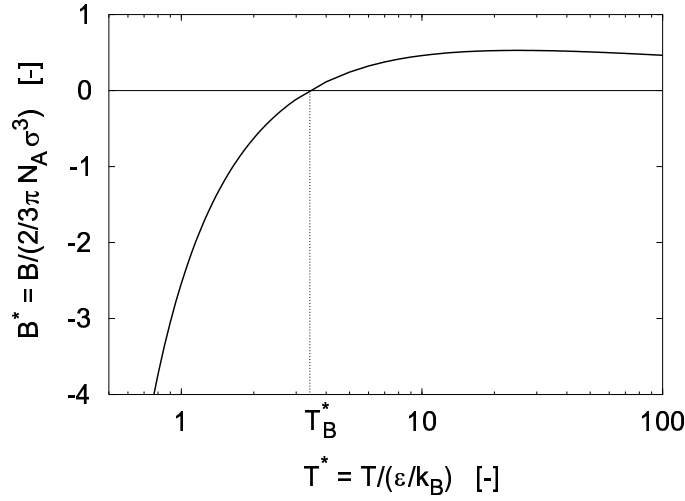


Abbildung 3.4: Der reduzierte zweite Virialkoeffizient B^* als Funktion der reduzierten Temperatur T^* . Die reduzierte Boyle-Temperatur liegt bei $T_B^* = 3,42$.

Unter Verwendung der ersten 10 Koeffizienten $b^{(0)}, b^{(1)}, \dots, b^{(9)}$ (siehe Tabelle 3.1) erhält man den in Abbildung 3.4 semi-logarithmisch aufgetragenen Verlauf. Der gefundene Zusammenhang zwischen dem reduzierten Virialkoeffizienten B^* und der reduzierten Temperatur T^* ist aufgrund der dimensionslosen Darstellung auf alle klassisch behandelbaren Fluide übertragbar, deren Wechselwirkungen über das Lennard-Jones-Potential beschrieben werden können.

Der Verlauf des reduzierten zweiten Virialkoeffizienten soll im Folgenden kurz erläutert werden. Man erkennt in Abbildung 3.4, dass B^* unterhalb der reduzierten Boyle-Temperatur von $T_B^* = 3,42$ negativ ist und der Druck entsprechend Gleichung 3.10 gegenüber dem Idealgasdruck reduziert wird. Die attraktiven Wechselwirkungsanteile überwiegen folglich in diesem Temperaturbereich. Bei hohen Temperaturen, oberhalb der Boyle-Temperatur T_B^* , und entsprechend großen kinetischen Teilchenenergien findet man einen positiven zweiten Virialkoeffizienten vor. In diesem Bereich dominieren repulsive Energieanteile, die infolge zahlreicher Kollisionsvorgänge eine Druckerhöhung nach sich ziehen. Bei der Boyle-Temperatur selbst verhält sich das Fluid ideal. Für

j	$b^{(j)}$	j	$b^{(j)}$
0	1,733001	5	-0,10682056
1	-2,5636934	6	-0,050545862
2	-0,8665005	7	-0,02289012
3	-0,42728224	8	-0,009928651
4	-0,21662512	9	-0,004132938

Tabelle 3.1: Die ersten 10 Koeffizienten $b^{(j)}$ entsprechend Gleichung 3.14.

extrem hohe Temperaturen, $T^* > 30$, ist in Abbildung 3.4 ein leichter Kurvenabfall zu beobachten. Der Abfall kann auf die außergewöhnlich hohen kinetischen Energien zurückgeführt werden, die die Teilchen während der Kollisionen auf einen sehr engen Raum zusammenzwingen. Das Eigenvolumen der Teilchen wird auf diese Weise eingeschränkt, der Druck leicht reduziert.

Der zweite Virialkoeffizient ist entsprechend den obigen Erläuterungen ein Maß für die zwischen den Teilchen auftretenden Wechselwirkungen. Aus experimentell ermittelten Virialkoeffizienten $B(T)$ lassen sich somit umgekehrt die Lennard-Jones-Parameter σ und ϵ bestimmen [61]. Liegen zwei experimentell ermittelte Virialkoeffizienten für zwei verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 vor, so wird zunächst das Verhältnis ν_B gebildet:

$$\nu_B = \frac{B(T_2)}{B(T_1)} \Big|_{\text{exp}} . \quad (3.15)$$

Durch Ausprobieren verschiedener Werte für ϵ/k_B und Nutzung der universellen Beziehung $B^*(T^*)$ in Abbildung 3.4 müssen nun zwei reduzierte Temperaturen T_1^* und T_2^* ermittelt werden, die dem Verhältnis ν_B in Gleichung 3.15 entsprechen:

$$\frac{B^*(T_2/(\epsilon/k_B))}{B^*(T_1/(\epsilon/k_B))} = \frac{B^*(T_2^*)}{B^*(T_1^*)} \stackrel{!}{=} \nu_B = \frac{B(T_2)}{B(T_1)} \Big|_{\text{exp}} . \quad (3.16)$$

Als Startwert kann die reduzierte kritische Temperatur T_c^* verwendet werden, die für die meisten Gase bei $T_c^* = T_c/(\epsilon/k_B) = 1,3$ liegt. Nachdem man auf diese Weise den

3. Grundlagen molekulardynamischer Simulationen

ϵ -Parameter bestimmt hat, lässt sich aus der Beziehung

$$\frac{B(T_1)}{B^*(T_1^*)} = \frac{B(T_2)}{B^*(T_2^*)} = \frac{2}{3}\pi N_A \sigma^3 \quad (3.17)$$

schließlich der σ -Parameter berechnen. Im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit können diese für Gase ermittelten Modellparameter auch für die Simulation von Flüssigkeiten genutzt werden.

3.3 Methoden und Algorithmen molekulardynamischer Simulationen

3.3.1 Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen

In Molekulardynamiksimulationen werden zur Erzeugung eines statistisch auswertbaren Ensembles die klassischen Newton'schen Bewegungsgleichungen eines Vielteilchensystems gelöst. Zur Darstellung der grundsätzlichen Prinzipien molekulardynamischer Simulationen betrachte man im Folgenden ein abgeschlossenes System aus N monoatomaren Lennard-Jones-Partikeln der Massen m_i . Isolierten Systemen entspricht in der statistischen Mechanik ein mikrokanonisches Ensemble mit konstanter Teilchenanzahl N , konstantem Systemvolumen V und konstanter Gesamtenergie E ,

$$E = U^{\text{tot}} + E^{\text{kin}} = \text{const.} \quad (3.18)$$

Zusätzlich zu den von außen auferlegten NVE -Bedingungen garantiert der Algorithmus automatisch einen konstanten Gesamtimpuls \vec{p}^{tot} . Aus Gründen der Einfachheit, insbesondere zur leichteren Korrelation der Geschwindigkeiten, werden konvektive Bewegungsvorgänge ausgeschlossen und der Gesamtimpuls wird zu null gesetzt,

$$\vec{p}^{\text{tot}} = \sum_{i=1}^N m_i \cdot \vec{v}_i = 0. \quad (3.19)$$

Man spricht in diesem Zusammenhang deshalb auch vom molekulardynamischen $NVE\vec{p}^{\text{tot}}$ -Ensemble.

Die Newton'schen Bewegungsgleichungen können nun für alle N ungebundenen Teilchen des Systems aufgestellt werden,

$$\begin{aligned} m_1 \cdot \ddot{\vec{r}}_1 &= \vec{F}_1(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \\ m_2 \cdot \ddot{\vec{r}}_2 &= \vec{F}_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) \\ &\vdots \\ m_N \cdot \ddot{\vec{r}}_N &= \vec{F}_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_N) . \end{aligned} \quad (3.20)$$

\vec{F}_i ist die resultierende Kraft auf das Teilchen i , die von der Lage aller anderen Teilchen abhängig ist. Sie setzt sich additiv aus den Wechselwirkungen zwischen Teilchen i und allen übrigen Teilchen zusammen:

$$\vec{F}_i = \sum_{i>j}^N \vec{F}_{ij} = - \sum_{i>j}^N \nabla U^{\text{LJ}}(\vec{r}_{ij}) . \quad (3.21)$$

Zur numerischen Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen wurden zahlreiche Algorithmen entworfen [3]. Ein sehr stabiles und zugleich symplektisches Verfahren ist das Bocksprungverfahren von Verlet (*Verlet leapfrog scheme*) [62, 133], dessen Ablauf in Abbildung 3.5 illustriert ist. Ausgangspunkt ist die Position $\vec{r}_i(t)$ und die Kraft $\vec{F}_i(t)$ zum Zeitpunkt t sowie die Geschwindigkeit $\vec{v}_i(t - 1/2 \Delta t)$ mit der Zeitschrittweite Δt . Durch Integration der Kraft wird zunächst die Geschwindigkeit zum Zeitpunkt $t + 1/2 \Delta t$ ermittelt:

$$\vec{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) \leftarrow \vec{v}_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) + \Delta t \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} . \quad (3.22)$$

Die anschließende Integration der Geschwindigkeit liefert die neue Position des Teilchens i zum Zeitpunkt $t + \Delta t$:

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \leftarrow \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) . \quad (3.23)$$

3. Grundlagen molekulardynamischer Simulationen

Die Geschwindigkeit \vec{v}_i wird zur Ermittlung der kinetischen Energie jedoch auch zum Zeitpunkt t benötigt. Sie folgt aus der arithmetischen Mittelung

$$\vec{v}_i(t) = \frac{1}{2} \left[\vec{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) \right] . \quad (3.24)$$

Die Anwendung des Integrationsschemas für alle N Teilchen liefert schließlich die

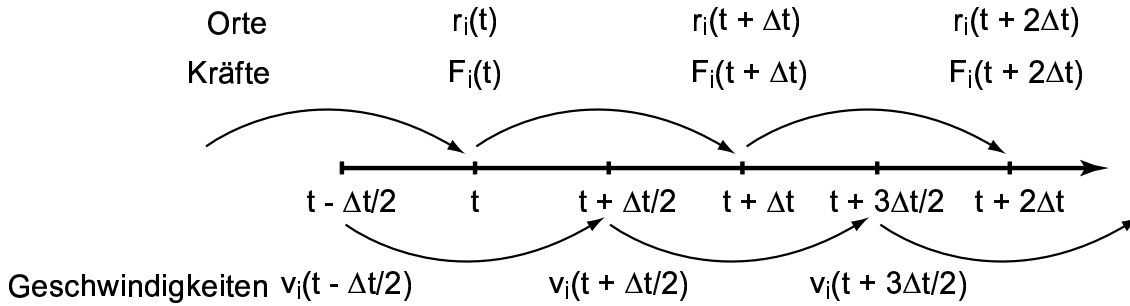


Abbildung 3.5: Das Bocksprungverfahren (*Verlet leapfrog scheme*) zur Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen.

Positionen, die Geschwindigkeiten und die Kräfte aller Teilchen und somit die neue Konfiguration $\Gamma(\vec{r}^N(t + \Delta t), \vec{p}^N(t + \Delta t))$.

Eine Simulation über M Zeitschritte liefert angefangen vom Startzeitpunkt t_0 das Ensemble

$$\{\Gamma(t_0), \Gamma(t_0 + \Delta t), \Gamma(t_0 + 2\Delta t), \dots, \Gamma(t_0 + M\Delta t)\} , \quad (3.25)$$

aus dem regelmäßig Konfigurationen in später auszuwertende Dateien abgespeichert werden. Diese Dateien beinhalten die gesamte mikroskopische Information des Systems und dienen im Post-Processing als Ausgangspunkt für die Berechnung struktureller und dynamischer Größen. Die abzuspeichernde Datenmenge kann dabei einen großen Speicherplatz belegen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Systeme mit $N = 6144$ Teilchen führt das unformatierte, doppelt genaue Abspeichern der Positions- und Geschwindig-

keitsdaten für 5000 Konfigurationen zu Dateigrößen von etwa 1475 Mbyte,

$$\begin{aligned} &6144 \text{ (Atome)} \times 5000 \text{ (Konfigurationen)} \\ &\times 6 (x, y, z, v_x, v_y, v_z) \times 8 \text{ (bytes)} = 1474,56 \text{ Mbyte} . \end{aligned}$$

Die Speicherbeschränkungen der Hardware sowie die schlechte Handhabbarkeit großer Dateien stellen in der Praxis bei der Auswertung statistisch stark fluktuierender Größen ein Problem dar. In der Regel kann man diese Schwierigkeiten dadurch umgehen, dass man die interessierenden Größen bereits während des Simulationslaufs, d.h. *on the fly*, berechnet.

Der Wert für die Zeitschrittweite Δt richtet sich nach den schnellsten Bewegungen, die in der Simulation abgebildet werden sollen. Δt ist im Fall molekularer Flüssigkeiten, in denen die hochfrequenten Molekülvibrationen zeitlich aufgelöst werden müssen, rund eine Größenordnung kleiner ($\mathcal{O}(10^{-15} \text{ s})$) als in einfachen Lennard-Jones-Systemen, in denen die Relaxationszeit der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion maßgebend ist. Häufig wird ein Wert in der Nähe von $\Delta t = 0,005 (m\sigma^2/\epsilon)^{1/2}$ vorgeschlagen [49]. Für das Methan-System aus Abbildung 3.3 ergibt sich beispielsweise mit Hilfe dieser Gleichung eine Zeitschrittweite von $\Delta t \approx 0,007 \text{ ps}$.

3.3.2 Vereinfachende Verfahren in molekulardynamischen Simulationen

In der molekulardynamischen Simulationstechnik hat sich eine Vielzahl spezieller Algorithmen und vereinfachender Annahmen etabliert, die effiziente Simulationsrechnungen überhaupt erst ermöglichen. Die Schwierigkeit bei einer Molekulardynamiksimulation liegt daher häufig nicht in der Lösung des zugrundeliegenden, dynamischen Vielteilchenproblems, sondern vielmehr in der intelligenten Anwendung vereinfachender, aber effizienzsteigernder Algorithmen. Da die gewonnenen Simulationsergebnisse stets im

3. Grundlagen molekulardynamischer Simulationen

Hinblick auf diese Vereinfachungen zu interpretieren sind, ist es notwendig, die in dieser Arbeit eingesetzten Techniken zu erläutern.

3.3.2.1 Periodische Randbedingungen

In Abschnitt 3.1 wurde bereits erwähnt, dass molekulare Simulationen makroskopisch großer Systeme aufgrund des enormen Rechenaufwands in der Praxis nicht zu realisieren sind. Wie gelingt es aber, mit einer relativ kleinen Teilchenanzahl die strukturellen und dynamischen Eigenschaften eines Bulksystems repräsentativ abzubilden? Betrachten wir dazu ein System aus $N = 8^3 = 512$ Teilchen, die in einer kubischen Simulationsbox als kubisches Gitter angeordnet sind. 296 von 512 Teilchen, also rund 58%, liegen dann an der Oberfläche der Simulationsbox. Ein solches System ist vollständig von Oberflächeneffekten bestimmt und kann unmöglich die Eigenschaften eines Bulksystems repräsentieren. Um solche Grenzeffekte zu umgehen, werden dem Simulationssystem *periodische Randbedingungen* auferlegt [17]. Die ursprüngliche Simulationsbox wird im Dreidimensionalen von 26 identischen Abbildern umgeben, die wiederum identische Nachbarsysteme besitzen. Man erhält so ein unendlich ausgedehntes System und vermeidet dadurch den Einfluss von Oberflächeneffekten. Abbildung 3.6 stellt die Verhältnisse exemplarisch in zwei Dimensionen für ein System mit den Teilchen i , j und k dar. Verlässt beispielsweise das Teilchen k die zentrale Simulationsbox, tritt sein Abbild k' auf der gegenüberliegenden Seite mit identischer Geschwindigkeit ein. Auf diese Weise wird zusätzlich der Forderung nach einer konstanten Dichte im System nachgekommen.

Die Erzeugung einer künstlichen Periodizität schränkt das zu untersuchende System jedoch räumlich und zeitlich ein. Speziell bei der Auswertung dynamischer Transportgrößen über zeitliche Korrelationsfunktionen können ungewollte Artefakte auftreten, die von periodischen Randbedingungen hervorgerufen werden [8]. Solche Effekte tre-

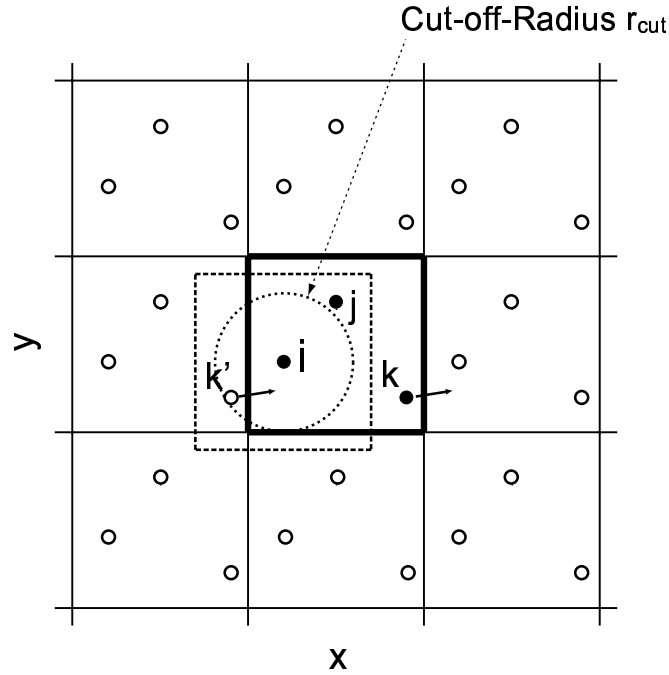


Abbildung 3.6: Zweidimensionale Darstellung einer Simulationsbox mit periodischen Randbedingungen. Der gestrichelte Kasten um das zentrale Teilchen i illustriert die Minimum-Image-Konvention für die Berechnung der Wechselwirkungen zwischen i und seinen Nachbarn. Der gepunktete Kreis stellt den Cut-off-Radius r_{cut} dar, der die Zahl der Wechselwirkungen zwischen i und den benachbarten Partikeln zusätzlich einschränkt.

ten auf, wenn die Korrelationszeit der zu untersuchenden Eigenschaft die periodische Korrelationszeit τ_{prb} überschreitet. Die Größe τ_{prb} bezeichnet hierbei die Zeit für den Durchlauf einer longitudinalen Welle durch die Simulationsbox. Wenn L die Boxlänge, v_s die Schallgeschwindigkeit im Medium und ρ die Teilchendichte angeben, so ergibt sich die periodische Korrelationszeit aus

$$\tau_{\text{prb}} = \frac{L}{v_s} = \frac{1}{v_s} \left(\frac{N}{\rho} \right)^{\frac{1}{3}} . \quad (3.26)$$

In Systemen mit einigen tausend Teilchen liegt die periodische Korrelationszeit in der

3. Grundlagen molekulardynamischer Simulationen

Größenordnung von 5 bis 10 ps, so dass unrealistische Korrelationen im Falle schnell abklingender Korrelationsfunktionen nicht in Erscheinung treten. Für langsam abklingende Korrelationen können periodische Effekte allerdings kritisch sein und müssen berücksichtigt werden.

3.3.2.2 Minimum-Image-Konvention und Cut-off-Radius

In periodischen Systemen erscheint es nicht zweckmäßig, Wechselwirkungen zwischen dem Originalteilchen und seinen Abbildern in den umliegenden Kästen zu berechnen. Man führt aus diesem Grund die *Minimum-Image-Konvention* ein [86], die vorschreibt, für die Wechselwirkungen nur diejenigen Partikel zu betrachten, die in einer gedachten Box der gleichen Größe wie die der Simulationsbox mit dem jeweiligen Teilchen im Zentrum liegen. Soll beispielsweise die resultierende Kraft auf das in Abbildung 3.6 dargestellte Teilchen i berechnet werden, berücksichtigt man nur die nächsten Nachbarn, die sich innerhalb des gestrichelten Kastens befinden. Man betrachtet also die Paare (i, j) und (i, k') , nicht aber (i, k) . Die Verwendung der Minimum-Image-Konvention reduziert die Zahl der Wechselwirkungen auf $N \cdot (N - 1)/2$, was in Systemen mit einigen tausend Teilchen nach wie vor noch sehr hoch ist.

Gerade in Systemen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen erscheint es daher sinnvoll, die Berechnung der Wechselwirkungen weiter einzuschränken und auf den Bereich der engsten Nachbarn zu reduzieren. Entsprechend des Potentialverlaufs in Abbildung 3.3 sind aus diesem Bereich die größten Wechselwirkungsbeiträge zu erwarten, da bereits für $r = 2,5\sigma$ die potentielle Energie nur noch 1,6 % der Muldentiefe ϵ beträgt. Eine weitere Reduzierung der Wechselwirkungsanzahl wird über die Einführung eines *Cut-off-Radius* r_{cut} realisiert, der den Einfluss von Teilchen außerhalb der Cut-off-Kugel unberücksichtigt lässt. Das Lennard-Jones-Potential wird an der Stelle r_{cut}

damit faktisch auf null gesetzt und lautet für die Simulation:

$$U^{\text{MD}} = \begin{cases} U^{\text{LJ}} & \text{für } r \leq r_{\text{cut}} \\ 0 & \text{für } r > r_{\text{cut}} \end{cases} \quad (3.27)$$

Typische Werte für Cut-off-Radien in einfachen homogenen Systemen liegen im Bereich $r_{\text{cut}} = 2,5\sigma$ bis $3,0\sigma$ und dürfen in Übereinstimmung mit der Minimum-Image-Konvention die halbe Länge der Simulationsbox nicht überschreiten, $r_{\text{cut}} \leq L/2$. Der Einsatz von Cut-off-Radien reduziert die Anzahl der zu berücksichtigenden Teilchen entsprechend um den Faktor $4/3 \pi r_{\text{cut}}^3 / L^3$, was bei einem maximal möglichen Radius von $r_{\text{cut}} = L/2$ einen zeitlichen Gewinn von etwa 50 % verspricht. Darüber hinaus erscheint die Verwendung einer sphärischen Wechselwirkungsumgebung vielfach zweckmäßiger als die einer kubischen, wie sie durch die Minimum-Image-Konvention alleine vorgegeben wird.

3.3.2.3 Korrekturterme aufgrund des Cut-off-Radius

Die Einführung eines sphärischen Cut-off-Bereichs führt zu fehlerbehafteten Eigenschaftswerten, da die Wechselwirkungsbeiträge weit entfernt liegender Teilchen entsprechend Gleichung 3.27 nicht berücksichtigt werden. Die einzelnen Energiebeiträge zwischen einem Zentralteilchen i und den außerhalb der Cut-off-Kugel liegenden Teilchen j sind zwar gering, sie können sich aber zu einem nicht zu vernachlässigenden Beitrag aufsummieren, da für große Abstände $r > r_{\text{cut}}$ eine hohe Anzahl von Wechselwirkungen berücksichtigt werden muss. Um Korrekturterme, so genannte *long-range corrections* (LRC), für die Gesamtenergie E und den Druck P zu entwickeln, werden Beziehungen formuliert, die den strukturabhängigen Term als Funktion der radialen Verteilungsfunktion $g(r)$ wiedergeben. Unter der Voraussetzung eines paarweise additiven Wechselwirkungspotentials $U(r)$, das mit steigendem Radius r hinreichend schnell gegen null konvergiert, und mit der Teilchendichte $\rho = N/V$ lauten die Ausdrücke für

3. Grundlagen molekulardynamischer Simulationen

die Gesamtenergie E^{tot} und den Druck P [43, 53]:

$$E^{\text{tot}} = \frac{3}{2}Nk_B T + 2\pi N\rho \int_0^\infty r^2 \cdot U(r) \cdot g(r) \, dr \quad (3.28)$$

$$P = \rho k_B T - \frac{2}{3}\pi\rho^2 \int_0^\infty r^2 \cdot r \frac{dU(r)}{dr} \cdot g(r) \, dr . \quad (3.29)$$

Die jeweils ersten Terme beschreiben kinetische Idealgasanteile, die über die Temperatur T ausschließlich von den Teilchengeschwindigkeiten abhängen. Die zweiten Terme sind strukturabhängige Exzessbeiträge, die über das Potential $U(r)$ bzw. das Virial $r dU(r)/dr$ bestimmt werden müssen. Die Wechselwirkungen für Teilchenabstände innerhalb der Cut-off-Kugel ($r < r_{\text{cut}}$) sind über das Potential aus der Simulation bekannt. Die im Exzessterm fehlenden Energiebeiträge lassen sich aus der Integration über den Bereich $[r_{\text{cut}}, \infty]$ ermitteln und können den simulierten Eigenschaftswerten nachträglich als Korrekturterme aufgeschlagen werden. Die Ausdrücke 3.28 und 3.29 können auf diese Weise in einen von der Molekulardynamiksimulation berechneten Anteil und einen Korrekturterm aufgespalten werden:

$$\begin{aligned} E^{\text{tot}} &\approx E^{\text{MD}} + E^{\text{LRC}} \\ &= E^{\text{MD}} + 2\pi N\rho \int_{r_{\text{cut}}}^\infty r^2 \cdot U(r) \, dr \end{aligned} \quad (3.30)$$

und

$$\begin{aligned} P &\approx P^{\text{MD}} + P^{\text{LRC}} \\ &= P^{\text{MD}} - \frac{2}{3}\pi\rho^2 \int_{r_{\text{cut}}}^\infty r^2 \cdot r \frac{dU(r)}{dr} \, dr . \end{aligned} \quad (3.31)$$

Bei diesem Ansatz kann die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ für große Abstände $r > r_{\text{cut}}$ vereinfachend auf eins gesetzt werden. Abbildung 3.7 bestätigt diese Annahme am Beispiel von flüssigem Methan, dessen Flüssigkeitsstruktur mit dem in Abbildung 3.3 dargestellten Lennard-Jones-Potential molekulardynamisch simuliert wurde.

Bei Verwendung eines Lennard-Jones-Potentials entsprechend Gleichung 3.4 können die Integrale in den Gleichungen 3.28 und 3.29 einfach ausgewertet werden. Man erhält

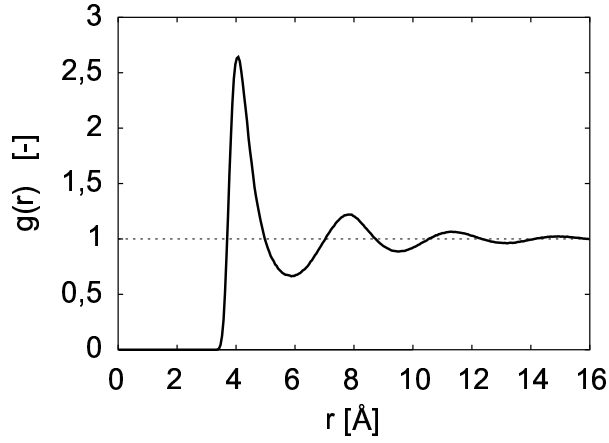


Abbildung 3.7: Die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ von flüssigem Methan bei einer Temperatur von $\langle T \rangle = 130 \text{ K}$ und einer Dichte von $\rho = 0,3952 \text{ g/cm}^3$. Die Werte liegen für große Abstände ($r > 2,5 \sigma$) nahe bei eins.

unter Verwendung der Approximation $\sigma^6/r_{\text{cut}}^6 \approx 0$ die Beziehungen

$$E^{\text{LRC}} = 8 \epsilon \pi N \rho \frac{\sigma^6}{3 r_{\text{cut}}^3} \left(\frac{\sigma^6}{3 r_{\text{cut}}^6} - 1 \right) \approx -8 \epsilon \pi N \rho \frac{\sigma^6}{3 r_{\text{cut}}^3} \quad (3.32)$$

und

$$P^{\text{LRC}} = -16 \epsilon \pi \rho^2 \frac{\sigma^6}{3 r_{\text{cut}}^3} \left(1 - \frac{2}{3} \frac{\sigma^6}{r_{\text{cut}}^6} \right) \approx -16 \epsilon \pi \rho^2 \frac{\sigma^6}{3 r_{\text{cut}}^3} . \quad (3.33)$$

Am Beispiel der Molekulardynamiksimulation von flüssigem Methan soll demonstriert werden, in welcher Größenordnung die Korrekturwerte für Energie und Druck liegen. Das Methan-System mit dem in Abbildung 3.3 dargestellten Lennard-Jones-Potential besteht aus $N = 864$ Teilchen, die ein Volumen von $V = 58228 \text{ Å}^3$ ausfüllen. Die mittlere Temperatur beträgt $\langle T \rangle = 130 \text{ K}$, der Cut-off-Radius $r_{\text{cut}} = 16 \text{ Å}$. An den in Tabelle 3.2 aufgeführten Werten erkennt man, dass die Gesamtenergie E infolge der nicht berücksichtigten Wechselwirkungen außerhalb der Cut-off-Kugel um lediglich 2% korrigiert werden muss. Die Druckkorrektur P^{LRC} spielt hingegen eine entscheidende Rolle bei der Bestimmung des Systemdrucks P . Werden ausschließlich die Wechselwirkungen innerhalb des Cut-off-Radius berücksichtigt, so ergibt sich ein zu hoher Druck

3. Grundlagen molekulardynamischer Simulationen

	Gesamtwert	MD	LRC	Anteil LRC am Gesamtwert [%]
E [kJ/mol]	−4417,8	−4330,9	−86,9	2
P [bar]	12,7	62,3	−49,6	−390

Tabelle 3.2: Beiträge aus Molekulardynamiksimulationen innerhalb des Cut-off-Radius r_{cut} und Korrekturbeiträge für die Energie E und den Druck P .

P^{MD} , da die repulsiven Anteile überwiegen, die zahlreichen attraktiven Beiträge, die abgezogen werden müssen, aber unzureichend berücksichtigt werden.

3.3.2.4 Nachbarschaftsliste und Multiple-Timestep-Algorithmus

Die Anzahl der Operationen zur Berechnung der Wechselwirkungen verhält sich – auch bei Verwendung von Cut-off-Radien – quadratisch zur Teilchenanzahl N . In jedem Zeitschritt müssen nach wie vor die Nachbarn des Teilchens i aus $N - 1$ Teilchen unter Berücksichtigung der Minimum-Image-Konvention und des Cut-off-Radius zunächst gefunden werden. Bei diesem Vorgehen werden überflüssigerweise auch die Abstandsquadrate r_{ij}^2 derjenigen Teilchen berechnet³, die außerhalb des Radius r_{cut} liegen. Eine erhebliche Beschleunigung kann erreicht werden, wenn man die Nachbarn aller Teilchen in *Nachbarschaftslisten* [133] schreibt und diese Listen in regelmäßigen Zeitabständen aktualisiert. Man nutzt dabei aus, dass sich die räumliche Anordnung der Nachbarn um das zentrale Teilchen nur langsam ändert – was umso mehr zutrifft, je dichter das System ist. Um Nachbarschaftslisten zu erzeugen, definiert man um den Cut-off-Radius r_{cut} eine Schale der Dicke $\Delta r \approx 0,1 r_{\text{cut}}$ und nimmt sämtliche Teilchen innerhalb von $r_{\text{cut}} + \Delta r$ in die Nachbarschaftsliste für das Teilchen i auf (vgl. Abbildung 3.8). Diese

³Um zu überprüfen, ob ein Teilchen innerhalb oder außerhalb der Cut-off-Kugel liegt, genügt es, das Abstandsquadrat r_{ij}^2 mit dem Quadrat des Cut-off-Radius r_{cut}^2 zu vergleichen. Damit wird das rechenaufwändige Wurzelziehen vermieden.

Liste wird für die nächsten Zeitschritte, in denen sich die Nachbarschaftsverhältnisse kaum ändern werden, erneut für die Auswertung der Wechselwirkungen benutzt. Bei dem in dieser Arbeit verwendeten Verfahren [118] werden die Nachbarschaftslisten automatisch aktualisiert, indem die Versetzungen für jedes Teilchen der Liste aufsummiert werden. Die Aktualisierung der Nachbarschaftsliste für das Teilchen i erfolgt dann, sobald die zwei größten Versetzungen den Wert Δr überschreiten. Gewöhnlich passiert dies nach ungefähr 20 Zeitschritten. Die Variable Δr hat somit eine doppelte Funktion: Sie bestimmt zum einen wie schnell die Nachbarschaftsliste erneuert wird und definiert zum anderen ein Reservoir für Teilchen, die zwischen den Aktualisierungsschritten in die Cut-off-Kugel hineinwandern.

Der Aufwand für die Erstellung der Nachbarschaftsliste skaliert mit $1/2 N(N-1)$ und stellt zunächst noch keine Verbesserung dar. Die anschließende Berechnung der potentiellen Energie nimmt jedoch nur noch linear mit der Teilchenzahl zu. Unter der Annahme, dass die Nachbarschaftstabelle alle 20 Zeitschritte aktualisiert wird, ergibt sich eine Verbesserung von $20 \cdot N(N-1)/2$ Rechenoperationen auf etwa $1/2 N(N-1) + 19 \cdot N \cdot N_{\text{Nb}}$, wenn N_{Nb} die mittlere Anzahl der Nachbarn eines Teilchens ist. In einem flüssigen Lennard-Jones-System mit einer typischen Dichte von $\rho = 0,8/\sigma^3$ besitzt jedes Teilchen innerhalb einer sphärischen Umgebung von $r = 2,8\sigma$ ungefähr $N_{\text{Nb}} = 75$ Nachbarn. Für Systeme mit $N = 6144$ Teilchen wird durch die Verwendung von Nachbarschaftslisten folglich eine Beschleunigung von über 90 % erzielt.

Eine weitere Effizienzsteigerung ergibt sich durch den *Multiple-Timestep-Algorithmus* [122, 123], der auf der Verwendung von Nachbarschaftslisten aufbaut. Man nutzt dabei aus, dass sich die Kräfte auf ein Teilchen i aus sich langsam und sich schnell ändernden Anteilen zusammensetzen. Die langsam variierenden Kraftanteile resultieren aus Wechselwirkungen zu weiter entfernt liegenden Teilchen, so genannter sekundärer Nachbarn. Die sich ständig ändernde Konstellation der nahe gelegenen primären Nachbarschaftsteilchen ruft hingegen schnell variierende Kräfte hervor. Beide Kraftanteile

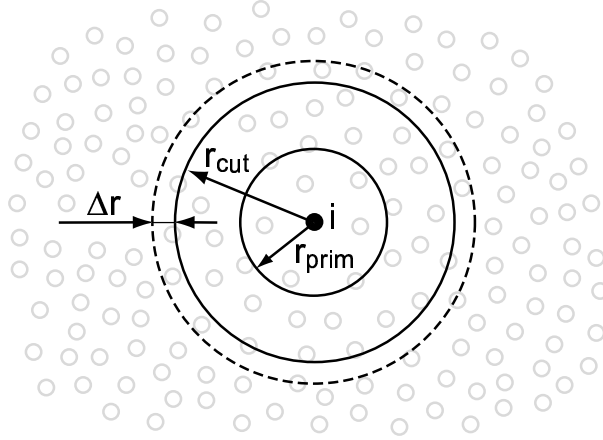


Abbildung 3.8: Einteilung der Umgebung um das Teilchen i in primäre und sekundäre Nachbarn zur Anwendung des Multiple-Timestep-Algorithmus. Um die Cut-off-Kugel mit Radius r_{cut} wird eine Schale gelegt, deren Dicke Δr einerseits die Aktualisierungsrate der Nachbarschaftsliste bestimmt und andererseits ein Reservoir für in die Cut-off-Kugel eintretende Teilchen darstellt.

können demnach auf unterschiedlichen Zeitskalen behandelt werden. Es lohnt sich, die Wechselwirkungen zwischen dem Teilchen i und seinen primären Nachbarn zu jedem Zeitschritt und solche zu sekundären Nachbarn seltener zu berechnen. Die Aufteilung der Teilchen in eine primäre und eine sekundäre Umgebung erfolgt über die Definition eines *primären Cut-off-Radius* $r_{\text{prim}} < r_{\text{cut}}$, der ebenfalls in Abbildung 3.8 illustriert ist. Gleichzeitig wird auch die Nachbarschaftsliste des Teilchens i in einen primären und einen sekundären Teil zerlegt, die getrennt behandelt werden können. Da sich die Konstellation der nahen Nachbarn schnell ändert, wird die Einteilung in primäre und sekundäre Teilchen häufiger vorgenommen als die Erneuerung der Nachbarschaftsliste. Eine vom Programmnutzer vorzugebende Variable τ_{mult} bestimmt, nach wievielen Zeitschritten die Einteilung in primäre und sekundäre Teilchen aktualisiert wird. Typischerweise liegt τ_{mult} bei 10 Zeitschritten.

Der Multiple-Timestep-Algorithmus des in dieser Arbeit verwendeten Simulations-

programms [118] folgt zusammenfassend den unten stehenden Vorschriften:

1. Aktualisierung der Nachbarschaftsliste des Teilchens i , wenn die beiden größten Teilchenversetzungen den Wert Δr überschreiten.
2. Einteilung der Nachbarschaftsliste in primäre und sekundäre Teilchen entsprechend den Cut-off-Radien r_{prim} und r_{cut} .
3. Vollständige Berechnung der Wechselwirkungen sowohl zu primären als auch zu sekundären Nachbarpartikeln in den ersten zwei Zeitschritten nach der Einteilung.
4. Berechnung der Wechselwirkungen zu primären Teilchen in jedem Zeitschritt der nächsten $\tau_{\text{mult}} - 2$ Zeitschritte und Bestimmung der Wechselwirkungen zu sekundären Teilchen aus einer linearen Extrapolation der aus Schritt 3 berechneten Werte.
5. Neue Einteilung in primäre und sekundäre Nachbarn nach τ_{mult} Zeitschritten.

Das Teilchen i ist folglich von drei Sphären umgeben. Die Sphäre mit dem Radius r_{prim} umgibt die primären Nachbarschaftsteilchen, zu denen die Wechselwirkungen in jedem Zeitschritt berechnet werden. Zwischen den Sphären mit den Radien r_{cut} und r_{prim} liegen die sekundären Nachbarn, deren Einfluss auf das Teilchen i lediglich alle τ_{mult} Zeitschritte explizit berechnet wird; dazwischen wird der Einfluss über eine Extrapolation bestimmt. Die Variable Δr bestimmt, wann die Aktualisierung der Nachbarschaftsliste erfolgt und definiert gleichzeitig ein Reservoir für Teilchen, die innerhalb der τ_{mult} Zeitschritte in den Cut-off-Bereich hinein- oder hinauswandern.

3.3.3 Algorithmen für kanonische und isotherm-isobare Systeme

Die Newton'schen Bewegungsgleichungen erzeugen in Abwesenheit äußerer Kräfte und unter Verwendung periodischer Randbedingungen Konfigurationen im mikrokanonischen Ensemble, in dem die Teilchenzahl N , das Volumen V und die Gesamtenergie E unverändert bleiben. Diese Bedingungen entsprechen jedoch nicht denen, die in experimentellen Untersuchungen vorgegeben oder üblicherweise zur Charakterisierung des Systemzustandes herangezogen werden. Um in molekulardynamischen Simulationen allgemeinere physikalischere Situationen zu erzeugen, wurde aus diesem Grund eine Vielzahl von Algorithmen vorgeschlagen [3, 108], die erlauben, anstatt mikrokanonischer Gesamtheiten kanonische und isotherm-isobare Systeme zu untersuchen. Für die Berechnung struktureller Größen können diese Ensembles uneingeschränkt angewendet werden. Im Falle von dynamischen Eigenschaften ist jedoch Vorsicht geboten: Die hier zugrundeliegenden dynamischen Bewegungsgleichungen fußen nicht auf physikalischen Grundprinzipien wie dem Newton'schen Gesetz und entsprechen daher strenggenommen nicht der realen Teilchendynamik!

Die in dieser Arbeit verwendeten Verfahren, der Nosé-Hoover'sche Thermostat [64, 92] zur Erzeugung kanonischer NVT -Ensembles und der Algorithmus von Berendsen [11] zur Simulation isotherm-isobarer NPT -Gesamtheiten, werden in den kommenden zwei Abschnitten erläutert.

3.3.3.1 Der Nosé-Hoover-Thermostat für das kanonische Ensemble

Der Nosé-Hoover-Thermostat [64, 92] koppelt das zu untersuchende System an ein externes Wärmebad der Temperatur T_{ext} und gewährleistet auf diese Weise eine konstante Systemtemperatur T . Mathematisch wird diese Kopplung durch eine Erweiterung der

Newton'schen Bewegungsgleichungen um einen zusätzlichen Term realisiert:

$$\frac{d\vec{v}_i(t)}{dt} = \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} - \chi(t) \vec{v}_i(t) . \quad (3.34)$$

Der Reibungskoeffizient χ wird über eine Differenzialgleichung 1. Ordnung bestimmt,

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_T^2} \left(\frac{\mathcal{T}}{T_{\text{ext}}} - 1 \right) , \quad (3.35)$$

in der \mathcal{T} die instantane Temperatur zum Zeitpunkt t und τ_T eine vom Programmnutzer vorzugebende Relaxationszeit bezeichnen. Die Bestimmung der aktuellen Temperatur \mathcal{T} erfolgt für ein System mit $3N - 3$ Freiheitsgraden über die Beziehung

$$\mathcal{T} = \frac{1}{(3N - 3)k_B} \sum_{i=1}^N m_i |\vec{v}_i(t)|^2 . \quad (3.36)$$

Der Algorithmus startet zunächst mit dem standardmäßigen Verlet-Schema entsprechend der Gleichungen 3.22 bis 3.24 zur Bestimmung von $\vec{v}_i(t)$ und \mathcal{T} . Davon ausgehend wird zuerst der Reibungskoeffizient χ zwischen den Zeitschritten berechnet,

$$\chi(t + \frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow \chi(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{\Delta t}{\tau_T^2} \left(\frac{\mathcal{T}}{T_{\text{ext}}} - 1 \right) , \quad (3.37)$$

wobei der Wert für den Zeitpunkt t aus der arithmetischen Mittelung erfolgt:

$$\chi(t) \leftarrow \frac{1}{2} \left[\chi(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \chi(t + \frac{1}{2}\Delta t) \right] . \quad (3.38)$$

Bei bekanntem χ folgt dann entsprechend Gleichung 3.34:

$$\vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow \vec{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) - \Delta t \left[\frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} - \chi(t) \vec{v}_i(t) \right] \quad (3.39)$$

$$\vec{v}_i(t) \leftarrow \frac{1}{2} \left[\vec{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) \right] . \quad (3.40)$$

Da zur Bestimmung der aktuellen Temperatur \mathcal{T} die Geschwindigkeiten $\vec{v}_i(t)$ benötigt werden, sind einige Iterationsschritte bis zur Konvergenz erforderlich. Das hier eingesetzte Verfahren [118] sieht standardmäßig einen dreimaligen Iterationsdurchlauf vor,

3. Grundlagen molekulardynamischer Simulationen

falls keine starren Moleküle verwendet werden. Die neuen Positionen $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ ergeben sich dann über

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \leftarrow \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) . \quad (3.41)$$

Der Nosé-Hoover-Thermostat erzeugt ein wahres kanonisches Ensemble. Andere Verfahren wie beispielsweise der Berendsen-Thermostat [11], der im nächsten Abschnitt behandelt wird, liefern im Gegensatz dazu Eigenschaftswerte, die in der Größenordnung $\mathcal{O}(1/N)$ von den wahren kanonischen Mittelwerten abweichen können.

3.3.3.2 Der Berendsen-Algorithmus für das isotherm-isobare Ensemble

Isotherm-isobare NPT -Ensembles werden in dieser Arbeit mittels des Berendsen-Algorithmus [11] realisiert, in dem zur Aufrechterhaltung eines konstanten Drucks und einer konstanten Temperatur ein Barostat und ein Thermostat eingesetzt werden. Dabei erfolgt – anders als im Nosé-Hoover-Verfahren – die Aufrechterhaltung der Isothermie über eine zu jedem Zeitschritt stattfindende Skalierung der Geschwindigkeiten. Dies geschieht ebenfalls iterativ über die Definition einer Größe χ_s , die nicht mit dem oben eingeführten Reibungskoeffizienten verwechselt werden darf:

$$\chi_s \leftarrow \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_{\text{ext}}}{T} - 1 \right) \right]^{1/2} . \quad (3.42)$$

Die Skalierung der Geschwindigkeiten erfolgt mit Hilfe von χ_s über die Beziehung

$$\vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) \leftarrow \chi_s \cdot \left[\vec{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \right] . \quad (3.43)$$

Die Geschwindigkeit \vec{v}_i zum Zeitpunkt t und die neue Position $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ ergeben sich aus

$$\vec{v}_i(t) \leftarrow \frac{1}{2} \left[\vec{v}_i(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) \right] \quad (3.44)$$

und

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \leftarrow \vec{r}_i(t) + \Delta t \cdot \vec{v}_i(t + \frac{1}{2}\Delta t) . \quad (3.45)$$

Die Verwendung eines Barostaten zur Fixierung des Systems bei einem vorgegebenen Druck P_{ext} erfordert ein veränderliches Boxvolumen $V(t)$. Das Volumen $V(t)$ wird folglich als dynamische Variable gehandhabt und zu jedem Zeitschritt entsprechend dem Druck P_{ext} iterativ angepasst. Zu diesem Zweck wird eine zusätzliche Differenzialgleichung aufgestellt, der das System nachkommen muss:

$$\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial t} = \frac{P_{\text{ext}} - \mathcal{P}}{\tau_P} . \quad (3.46)$$

\mathcal{P} bezeichnet darin den instantanen Druck zum Zeitpunkt t , der aus dem Virialsatz abgeleitet werden kann. Er setzt sich aus einem kinetischen und einem strukturabhängigen Term zusammen, wobei letzterer zum einen von den Teilchenpositionen \vec{r}_i , zum anderen über \vec{F}_i von den intermolekularen Abständen r_{ij} abhängt:

$$\mathcal{P} = \frac{N}{V} k_B \mathcal{T} + \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \cdot \vec{F}_i . \quad (3.47)$$

Der Druck \mathcal{P} kann entsprechend Gleichung 3.47 über eine Skalierung der intermolekularen Abstände r_{ij} , letztlich aber über die Skalierung der Teilchenpositionen \vec{r}_i , variiert werden. Dazu muss ein noch zu bestimmender Skalierungsfaktor μ eingeführt werden, der über eine Korrektur der Teilchenpositionen für die Einhaltung eines konstanten Drucks P_{ext} sorgt. Neben der Positionskorrektur der Teilchen,

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) \leftarrow \mu^{1/3} \cdot \vec{r}_i(t) , \quad (3.48)$$

erfolgt zwangsläufig auch eine Skalierung des gesamten Boxvolumens $V = L_x L_y L_z$:

$$L_\alpha(t + \Delta t) \leftarrow \mu^{1/3} \cdot L_\alpha(t) \quad \text{mit } \alpha = x, y, z \quad (3.49)$$

bzw.

$$V(t + \Delta t) \leftarrow \mu \cdot V(t) . \quad (3.50)$$

3. Grundlagen molekulardynamischer Simulationen

Zur Bestimmung des Skalierungsfaktors μ wird die isotherme Kompressibilität β_T eingeführt, die den Einfluss eines allseitig wirkenden Drucks auf das Volumen beschreibt:

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T . \quad (3.51)$$

Die Beziehung 3.51 kann durch Einführen des Zeitdifferenzials ∂t dynamisch formuliert werden:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_T = -\frac{1}{\beta_T V} \left(\frac{\partial V}{\partial t} \right)_T . \quad (3.52)$$

Die zeitliche Volumenableitung in Gleichung 3.52 kann diskretisiert werden, was im Weiteren unter Verwendung der Gleichung 3.50 zu folgendem Ausdruck führt:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial t} \right)_T = -\frac{1}{\beta_T V(t)} \left(\frac{V(t + \Delta t) - V(t)}{\Delta t} \right)_T \quad (3.53)$$

$$= -\frac{1}{\beta_T V(t)} \left(\frac{V(t)(\mu - 1)}{\Delta t} \right)_T . \quad (3.54)$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen 3.46 und 3.54 wird die ursprüngliche Differenzialgleichung zur Aufrechterhaltung des Drucks mit dem Skalierungsfaktor μ verknüpft:

$$\frac{P_{\text{ext}} - \mathcal{P}}{\tau_P} = -\frac{1}{\beta_T V(t)} \left(\frac{V(t)(\mu - 1)}{\Delta t} \right)_T . \quad (3.55)$$

Für den Skalierungsfaktor folgt schließlich

$$\mu = 1 - \frac{\beta_T \Delta t}{\tau_P} (P_{\text{ext}} - \mathcal{P}) . \quad (3.56)$$

Die isotherme Kompressibilität β_T muss dabei nicht explizit bekannt sein, da sie mit der ohnehin vom Programmnutzer festzulegenden Druckrelaxationszeit τ_P zusammengelegt werden kann.

Die vorgestellten Algorithmen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Zur Erzeugung kanonischer und isotherm-isobarer Ensembles werden die Relaxationszeiten τ_T bzw. τ_P eingeführt, die angeben, wie schnell Abweichungen vom Sollwert zurückgestellt werden. Im Falle des Nosé-Hoover-Thermostaten wird über die Temperaturrelaxationszeit

τ_T ein Reibungskoeffizient χ bestimmt, der zur Aufrechterhaltung einer konstanten Temperatur auf die Kraft \vec{F}_i einwirkt. Im Berendsen-Algorithmus hingegen werden aus den Relaxationszeiten τ_T und τ_P die Skalierungsfaktoren χ_s und μ ermittelt, die direkt auf die Geschwindigkeiten bzw. das Volumen Einfluss nehmen. Die neu eingeführten Zwangsbedingungen führen zu einer nicht-Newton'schen Dynamik, deren Einfluss auf die Berechnung struktureller, insbesondere aber dynamischer Größen, überprüft werden muss. Um eine ungleichmäßige Temperierung des Systems und damit etwaige Artefakte auszuschließen, muss beispielsweise nachgewiesen werden, dass die berechneten Eigenschaften unabhängig von der Variation der Relaxationszeiten sind.

3.4 Äquilibration und Produktion

Eine molekulardynamische Simulation beginnt mit der Äquilibration des Systems, in der ausgehend von einer beliebig konstruierten Teilchenverteilung eine äquilibrierte Flüssigkeitsstruktur angestrebt wird. Man ordnet die Teilchen dafür zunächst in eine Gitterstruktur ein und lässt die Simulation so lange unter den vorgegebenen Systembedingungen laufen, bis sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat. Die Gitteranordnung ist für einen Zustandspunkt in der Flüssigphase thermodynamisch nicht stabil und schmilzt auf. Es gibt mehrere Indikatoren, anhand derer man überprüfen kann, ob der Gleichgewichtspunkt erreicht ist. In Abbildung 3.9 wird hierfür die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ gewählt, die nach verschiedenen langen Äquilibrationsphasen aufgetragen ist. Nach dem ersten Zeitschritt erkennt man noch deutlich die Struktur des Anfangsgitters, die sich mit zunehmender Simulationszeit allmählich auflöst. Zwischen 1000 und 5000 Zeitschritten ist kaum noch eine Veränderung der radialen Verteilungsfunktion zu erkennen. Das System hat seine Gleichgewichtsstruktur eingenommen. Die letzte Konfiguration der Äquilibrationsphase dient als Startkonfiguration der Produktionsphase, in der die Daten (Positionen $\vec{r}_i(t)$, Geschwindigkeiten

3. Grundlagen molekulardynamischer Simulationen

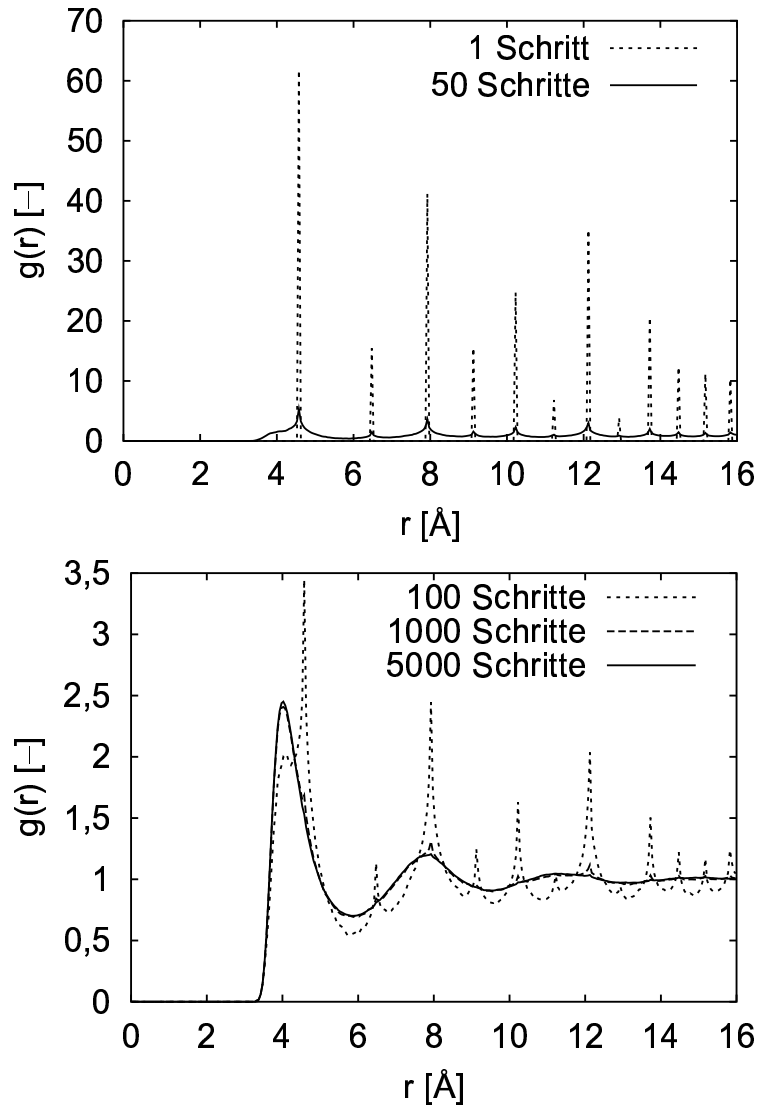


Abbildung 3.9: Radiale Verteilungsfunktionen $g(r)$ für flüssiges Methan aus Molekulardynamiksimulationen mit dem Lennard-Jones-Potential nach Abbildung 3.3 und einer Dichte von $\rho = 0,393 \text{ g/cm}^3$. *Oben:* Ausgehend von einer Gitterstruktur nach einem und 50 Simulationsschritten. *Unten:* Nach 100, 1000 und 5000 Simulationsschritten.

$\vec{v}_i(t)$ und resultierende Kräfte $\vec{F}_i(t)$ in regelmäßigen Abständen zur späteren Auswertung abgespeichert werden.

Abbildung 3.10 zeigt in diesem Zusammenhang die Energieverläufe sowie den Druck- und Temperaturverlauf in den ersten 200 Zeitschritten der Äquilibration unter NVE -Bedingungen. Die Gesamtenergie $E = K + U$ bleibt während der Äquilibration wie erwartet konstant. Die potentielle Energie der anfänglichen Gitteranordnung ist in

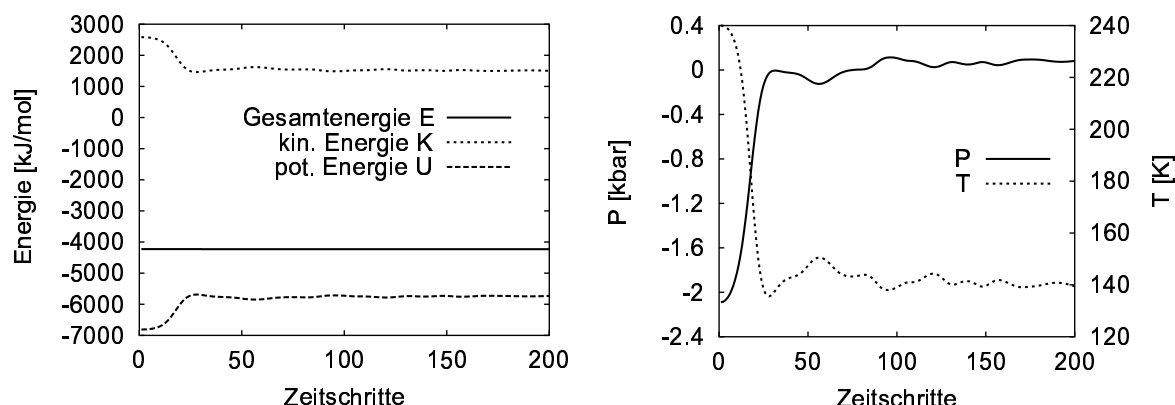


Abbildung 3.10: *Links:* Gesamtenergie E , kinetische Energie K und potentielle Energie U während der ersten 200 Simulationsschritte der Äquilibrationsphase. *Rechts:* Druck P und Temperatur T während der ersten 200 Simulationsschritte der Äquilibrationsphase.

diesem Fall zu gering, was sich am negativen Anfangsdruck bemerkbar macht. Durch Reduktion der kinetischen Energie K wird die potentielle Energie U erhöht. Die anfänglich dem System zugewiesene Temperatur von etwa $T = 240$ K verringert sich dadurch auf einen Gleichgewichtswert nahe $T \approx 140$ K.

3.5 Resümee

Die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen eines Systems können auf der Basis von Potentialfunktionen beschrieben werden. Das in dieser Arbeit eingesetzte Lennard-Jones-Potential repräsentiert einen modellhaften Ansatz, der über repulsive und attrak-

3. Grundlagen molekulardynamischer Simulationen

tive Terme in der Lage ist, sowohl die Struktur als auch die Dynamik einfacher, kugelsymmetrischer Moleküle abzubilden. Auf Grundlage dieses Paarwechselwirkungspotentials lösen molekulardynamische Simulationen simultan die dynamischen Bewegungsgleichungen für alle Teilchen des Systems und erzeugen auf diese Weise eine zeitliche Trajektorie im Phasenraum. Dabei wird mit Hilfe einiger Modellvereinfachungen und über den Einsatz effizienzsteigernder Maßnahmen die rechenintensive Auswertung der Kräfte wesentlich beschleunigt. Zur Erzeugung eines mikrokanonischen Ensembles werden die physikalisch fundierten Newton'schen Bewegungsgleichungen eingesetzt. Um kanonische oder isotherm-isobare Systeme zu simulieren, können nicht-Newton'sche Bewegungsgleichungen konstruiert werden, die mittels eines Thermostaten und eines Barostaten die Temperatur bzw. den Druck kontrollieren.

Um dynamische Eigenschaften in Phasengrenzsystemen zu untersuchen, müssen Verfahren zur Bestimmung von Transportkoeffizienten bekannt sein. Das nächste Kapitel beschäftigt sich daher mit der Frage, auf welche Weise Transportgrößen aus molekulardynamischen Gleichgewichtssimulationen gewonnen werden können.

Kapitel 4

Transportkoeffizienten aus molekulardynamischen Simulationen

4.1 Transportkoeffizienten und Gleichgewichtsfluktuationen

Bislang wurden Methoden zur Bestimmung zeitunabhängiger thermodynamischer Zustandsgrößen behandelt, die strukturelle Eigenschaften der Materie kennzeichnen. Molekulardynamische Simulationen bieten zusätzlich die Möglichkeit zur Berechnung von dynamischen Eigenschaften, insbesondere zur Bestimmung phänomenologischer Transportkoeffizienten. Entsprechend der makroskopischen Definition verknüpft ein Transportkoeffizient Φ die treibende Kraft X mit dem sich einstellenden Fluss J ,

$$J = \Phi \cdot X , \tag{4.1}$$

4. Transportkoeffizienten aus molekulardynamischen Simulationen

und stellt somit ein Maß für die Leitfähigkeit bezüglich der transportierten Größe dar. Die treibende Kraft wird in vielen Fällen über einen mit dem Fluss korrespondierenden Gradienten beschrieben, beispielsweise über einen Partialdichtegradienten einer Komponente, wenn ein diffusiver Massenfluss betrachtet wird. Für die Verwendung des linearen Ansatzes in 4.1, der für viele ingenieurwissenschaftliche Fragestellungen ausreichend genau ist, darf die treibende Kraft resp. der Gradient nicht zu groß sein; das System muss sich in der Nähe des Gleichgewichts befinden.

Der Gleichgewichtszustand in molekulardynamischen Systemen ist mikroskopisch betrachtet ein dynamischer Zustand, da die Eigenschaftswerte – bis auf jene, die durch das Ensemble festgelegt werden – aufgrund der fortwährenden Teilchenbewegungen ständig um ihren Gleichgewichtswert fluktuieren. Diese Fluktuationen können zur Berechnung dynamischer Transporteigenschaften ausgewertet werden, ohne dass dem System in irgendeiner Weise ein Gradient aufgeprägt werden muss. Die Fluktuationen um den Gleichgewichtswert besitzen die gleiche physikalische Information über einen Transportvorgang, wie sie das System aus einem makroskopischen Relaxationsvorgang infolge einer vorher aufgeprägten kleinen Störung liefert.

Betrachten wir einen typischen Relaxationsvorgang etwas genauer: Zunächst wird das System über die Einstellung eines Gradienten oder einer äußeren Störung ins Nichtgleichgewicht ausgelenkt. Da die Auslenkung nicht aufrecht erhalten wird, setzt ein Relaxationsvorgang ein, der das System bis hin zum Gleichgewicht führt. Dieser Vorgang, der sich für kleine Auslenkungen im linearen Regime um den Gleichgewichtspunkt abspielt, kann demnach über den linearen Transportansatz aus Gleichung 4.1 beschrieben werden. Die Abweichung vom Gleichgewichtspunkt nimmt stetig ab und erreicht schließlich die Größenordnung der Fluktuationen. Das lineare Transportgesetz 4.1 gilt weiterhin, obwohl man nun nicht mehr unterscheiden kann, ob die beobachteten Abweichungen vom Gleichgewicht noch Folgen der Störung sind oder ob es sich dabei um die permanenten Gleichgewichtsfluktuationen handelt [34]. Die lineare Antwort

eines Systems auf eine äußere Störung wird folglich bereits durch die Fluktuationen des ungestörten Gleichgewichtssystems bestimmt [48]. Für den Relaxationsvorgang ist es gleichgültig, ob sich das System selbst durch seine Fluktuationen aus dem Gleichgewicht bringt oder ob dafür von außen eine Störung aufgebracht wird. Das System reagiert auf beide Auslenkungen physikalisch mit dem gleichen Ausgleichsvorgang, der über den Transportkoeffizienten Φ beschrieben wird. Die Gleichgewichtsfluktuationen stellen somit ein Abbild der Systemdynamik dar und können für die Berechnung von Transportgrößen herangezogen werden.

4.2 Zeitliche Korrelationsfunktionen

Green und Kubo [72, 150] haben in den 1950er Jahren eine Möglichkeit aufgezeigt, über die Auswertung von Gleichgewichtsfluktuationen auf phänomenologische Transportgrößen zu schließen. Sie konnten theoretisch den Zusammenhang zwischen Transportkoeffizienten und dazugehörigen *zeitlichen Korrelationsfunktionen* ableiten und verknüpfen auf die Weise die dynamische Information auf mikroskopischer Ebene mit makroskopischen Transportgrößen. Die Bedeutung von Korrelationsfunktionen für die Berechnung von Nichtgleichgewichtsphänomenen ist den Zustandssummen in der Gleichgewichtsthermodynamik ähnlich. So wie alle thermodynamischen Zustandsgrößen durch Ableiten von Zustandssummen nach Zustandsvariablen bestimmt werden können, so lässt sich für jedes Transportphänomen eine Korrelationsfunktion definieren, aus der der entsprechende, lineare Transportkoeffizient ermittelt werden kann. Korrelationsfunktionen geben ein eindeutiges Bild von der Systemdynamik und sind allgemeingültig auf jede Dichte und jedes Wechselwirkungspotential anwendbar.

Die allgemeine Definition einer zeitlichen Korrelationsfunktion für zwei beliebige

4. Transportkoeffizienten aus molekulardynamischen Simulationen

dynamische Variablen $\mathcal{A}(\Gamma(t)) = \mathcal{A}(t)$ und $\mathcal{B}(\Gamma(t)) = \mathcal{B}(t)$ lautet

$$C_{\mathcal{AB}}(t) = \langle \mathcal{A}(t_0) \otimes \mathcal{B}(t_0 + t) \rangle_{t_0} . \quad (4.2)$$

In Gleichung 4.2 werden die Variablen \mathcal{A} und \mathcal{B} über den allgemeinen Operator \otimes miteinander verknüpft. Der Operator \otimes kann beispielsweise ein Skalarprodukt, aber auch eine logische UND/ODER-Verknüpfung darstellen¹. Die gewinkelten Klammern $\langle \dots \rangle_{t_0}$ bezeichnen die Ensemblemittelung über alle Ursprungszeitpunkte t_0 ². Die Variable \mathcal{A} zum Ursprungszeitpunkt t_0 wird für alle zur Verfügung stehenden Ursprungszeitpunkte t_0 mit der Variablen \mathcal{B} zum Zeitpunkt $t_0 + t$ korreliert. Für τ Ursprungszeitpunkte lautet die Korrelationsfunktion in der kontinuierlichen Formulierung:

$$C_{\mathcal{AB}}(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \mathcal{A}(t_0) \mathcal{B}(t_0 + t) dt_0 . \quad (4.3)$$

Die Berechnung wird zunächst für alle verfügbaren Ursprungszeiten von $t_0 = 0$ bis $t_0 = \tau$ ausgeführt. Anschließend erfolgt die Mittelung über alle berücksichtigten Ursprungszeitpunkte. Die Korrelationsfunktion $C_{\mathcal{AB}}(t)$ gibt die Beschaffenheit der Fluktuationsgrößen \mathcal{A} und \mathcal{B} wieder und besagt, in welchem Maße sie physikalisch miteinander in Beziehung stehen.

Man findet in der Literatur verschiedene Algorithmen zur Bestimmung von Korrelationsfunktionen aus molekulardynamisch ermittelten Daten [49]. Sie unterscheiden sich vor allem in der Art, wie sie den statistischen Fehler auf die Korrelationslänge verteilen. Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren ist ausführlich im Anhang B erläutert.

¹Über eine UND-Verknüpfung lässt sich beispielsweise die Verweilzeit eines Teilchens in einem vorher definierten Gebiet der Simulationsbox berechnen: Befindet sich das Teilchen zum Zeitpunkt t_0 UND zum Zeitpunkt $t_0 + t$ in diesem Gebiet, so wird der Korrelationswert auf eins gesetzt, anderenfalls auf null. Die Mittelung über alle Korrelationswerte (bzw. über alle Ursprungszeitpunkte t_0) liefert eine von eins abfallende Korrelationsfunktion. Die Verweilzeit ist dann üblicherweise an derjenigen Stelle t abzulesen, an der die Korrelationsfunktion auf e^{-1} abgefallen ist.

²Der Index t_0 wird im Folgenden der Einfachheit halber weggelassen. Für den allgemeinen Operator \otimes wird die Skalarmultiplikation eingesetzt.

4.2.1 Allgemeine Merkmale zeitlicher Korrelationsfunktionen

Klassische stationäre Korrelationsfunktionen sind gerade Funktionen und somit invariant gegenüber einer Translation der Ursprungszeit t_0 . Da es gleichgültig ist, ob die Variablen in positiver oder negativer Zeitrichtung korreliert werden, gilt:

$$C_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(t) = \langle \mathcal{A}(t_0) \mathcal{B}(t_0 + t) \rangle = \langle \mathcal{A}(t_0 - t) \mathcal{B}(t_0) \rangle . \quad (4.4)$$

In der Literatur findet man in vielen Fällen eine kürzere Schreibweise für die Korrelationsfunktion $C_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(t)$. Da lediglich Zeitdifferenzen betrachtet werden müssen, kann die Variable t_0 durch null ersetzt werden:

$$C_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(t) = \langle \mathcal{A}(0) \mathcal{B}(t) \rangle . \quad (4.5)$$

Die Gleichungen 4.4 und 4.5 sind mathematisch identisch. Die Zahl 0 in Gleichung 4.5 repräsentiert alle verfügbaren Ursprungszeitpunkte.

Wenn $\mathcal{A}(t)$ und $\mathcal{B}(t)$ unterschiedliche Größen sind, wird $C_{\mathcal{A}\mathcal{B}}(t)$ als *Kreuzkorrelationsfunktion* bezeichnet. Die folgende Diskussion über die prinzipiellen Eigenschaften einer Korrelationsfunktion sei jedoch auf *Autokorrelationsfunktionen* $C_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(t)$ beschränkt, d.h. $\mathcal{A} = \mathcal{B}$. Ferner soll angenommen werden, dass die Variable $\mathcal{A}(t)$ eine unperiodische, fluktuierende Größe ist, wie sie Gleichgewichtsfluktuationen in molekulardynamischen Rechnungen darstellen. Unter diesen Annahmen beschreibt die Autokorrelationsfunktion $C_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(t)$ schematisch den Verlauf in Abbildung 4.1. Die Art des Funktionsverlaufs gibt dabei ein Abbild von der mikroskopischen Dynamik im System.

Für $t = 0$ werden identische Werte miteinander korreliert. Die Korrelationsfunktion $C_{\mathcal{A}\mathcal{A}}$ ist folglich an dieser Stelle maximal und immer positiv,

$$C_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(0) = \langle \mathcal{A}(0) \mathcal{A}(0) \rangle = \langle \mathcal{A}^2(0) \rangle . \quad (4.6)$$

4. Transportkoeffizienten aus molekulardynamischen Simulationen

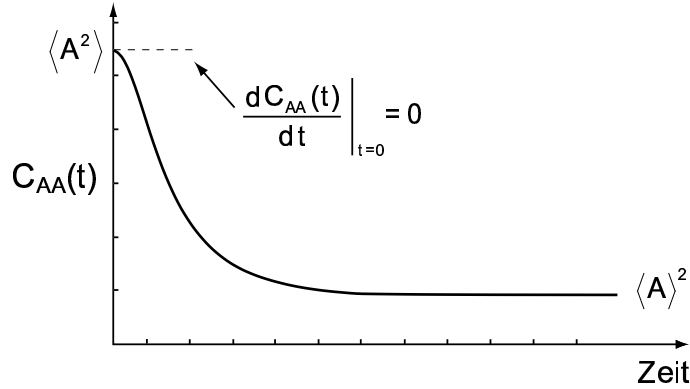


Abbildung 4.1: Schematischer Verlauf einer Autokorrelationsfunktion $C_{AA}(t)$ für eine unperiodische Fluktuationsgröße $\mathcal{A}(t)$.

Das Verhalten der Korrelationsfunktion $C_{AA}(t)$ für kleine Zeiten t lässt sich mittels einer Taylor-Reihenentwicklung von $\mathcal{A}(t_0)\mathcal{A}(t_0 + t)$ um den Punkt $t = 0$ untersuchen,

$$\begin{aligned} \mathcal{A}(t_0)\mathcal{A}(t_0 + t) &= \mathcal{A}^2(t_0) + t \left[\mathcal{A}(t_0)\dot{\mathcal{A}}(t_0 + t) \right]_{t=0} \\ &+ \frac{1}{2!}t^2 \left[\mathcal{A}(t_0)\ddot{\mathcal{A}}(t_0 + t) \right]_{t=0} \\ &+ \dots \end{aligned} \quad (4.7)$$

Die Mittelung der Gleichung 4.7 über alle Ursprungszeiten t_0 liefert

$$\langle \mathcal{A}(t_0)\mathcal{A}(t_0 + t) \rangle = \langle \mathcal{A}^2(t_0) \rangle + t \langle \mathcal{A}(t_0)\dot{\mathcal{A}}(t_0) \rangle + \frac{1}{2!}t^2 \langle \mathcal{A}(t_0)\ddot{\mathcal{A}}(t_0) \rangle + \dots \quad (4.8)$$

Der zweite Term der rechten Seite verschwindet, da aufgrund der Stationarität keine Abhängigkeit zum Ursprungszeitpunkt t_0 besteht. Dies zeigt die einfache Umformung

$$\langle \mathcal{A}(t_0)\dot{\mathcal{A}}(t_0) \rangle = \frac{1}{2} \frac{d}{dt_0} \langle \mathcal{A}^2(t_0) \rangle = 0 \quad (4.9)$$

Gleichung 4.9 ist im Einklang mit der Feststellung, dass klassische Korrelationsfunktionen zeitumkehrinvariant, also gerade Funktionen bezüglich der Variablen t sind (vgl. Gleichung 4.4). Die Taylor-Entwicklung der Korrelationsfunktion $C_{AA}(t)$ lässt sich so-

mit wie folgt schreiben:

$$\begin{aligned} C_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(t) &= \langle \mathcal{A}(t_0) \mathcal{A}(t_0 + t) \rangle \\ &= \langle \mathcal{A}^2(t_0) \rangle + \frac{1}{2} t^2 \langle \mathcal{A}(t_0) \ddot{\mathcal{A}}(t_0) \rangle + \dots \end{aligned} \quad (4.10)$$

$C_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(t)$ verläuft entsprechend Gleichung 4.10 für kleine Korrelationszeiten t quadratisch und besitzt an der Stelle $t = 0$ eine horizontale Tangente. Im weiteren zeitlichen Verlauf fällt die Korrelationsfunktion ab und $\mathcal{A}(t_0 + t)$ korreliert immer weniger mit $\mathcal{A}(t_0)$, d.h. der Einfluss der Vergangenheit nimmt stetig ab. Nach genügend großer Zeit t sind die Variablen $\mathcal{A}(t_0 + t)$ und $\mathcal{A}(t_0)$ unkorreliert. Die Korrelationsfunktion konvergiert gegen das Produkt der Mittelwerte:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} C_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(t) = \langle \mathcal{A} \rangle \langle \mathcal{A} \rangle = \langle \mathcal{A} \rangle^2. \quad (4.11)$$

Zur Berechnung von Transportgrößen werden Gleichgewichtsfluktuationen miteinander korreliert, die um den Wert null schwanken. Die Korrelationsfunktion konvergiert infolgedessen im Langzeitverhalten gegen $\langle \mathcal{A} \rangle^2 = 0$.

Korrelationsfunktionen werden häufig mittels des statischen Korrelationswerts $C_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(0) = \langle \mathcal{A}^2 \rangle$ normiert, um sie vergleichbar darstellen zu können,

$$\hat{C}_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(t) = \frac{C_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(t)}{C_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(0)} = \frac{\langle \mathcal{A}(t_0) \mathcal{A}(t_0 + t) \rangle}{\langle \mathcal{A}^2 \rangle}. \quad (4.12)$$

Die normierte Korrelationsfunktion $\hat{C}_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(t)$ beginnt bei eins und konvergiert gegen den Wert $\langle \mathcal{A} \rangle^2 / \langle \mathcal{A}^2 \rangle$.

4.3 Der Green-Kubo-Formalismus

Unter Verwendung des Green-Kubo-Formalismus ergibt sich der Transportkoeffizient Φ aus dem Integral über eine zeitliche Korrelationsfunktion [48]. Die als *Green-Kubo-Relationen* bezeichneten Ausdrücke haben die Form

$$\Phi \propto \int_0^\infty \langle \mathcal{A}(0) \mathcal{A}(t) \rangle dt. \quad (4.13)$$

4. Transportkoeffizienten aus molekulardynamischen Simulationen

Um Korrelationsfunktionen mit experimentellen Daten vergleichen zu können, werden sie einer zeitlichen Fourier-Transformation unterzogen. Die dynamische Information wird auf diese Weise in den Frequenzbereich transformiert. Man erhält ein Spektrum $\tilde{C}_{AA}(\omega)$:

$$\tilde{C}_{AA}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_{AA}(t) \exp(-i\omega t) dt . \quad (4.14)$$

In klassischen Autokorrelationsfunktionen entfällt der imaginäre Anteil, und es lässt sich vereinfachend schreiben:

$$\tilde{C}_{AA}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} C_{AA}(t) \cos(\omega t) dt = 2 \int_0^{\infty} C_{AA}(t) \cos(\omega t) dt . \quad (4.15)$$

Der Transportkoeffizient Φ , der sich im Zeitbereich entsprechend Gleichung 4.13 als Grenzwert für $t \rightarrow \infty$ ergibt, wird im Frequenzbereich an der Stelle $\omega = 0$ abgelesen:

$$\Phi \propto \tilde{C}_{AA}(\omega = 0) . \quad (4.16)$$

4.4 Der Einstein-Formalismus

Neben der Auswertung zeitlicher Korrelationsfunktionen gibt es eine weitere Methode zur Bestimmung von Transportkoeffizienten, die auf Einstein zurückgeht [26] und als Einstein-Formalismus bezeichnet wird. Einstein- und Green-Kubo-Relationen sind ineinander überführbar. Der mathematische Zusammenhang wird in Anhang A dargestellt. Das Einstein-Verfahren formuliert den Transportkoeffizienten Φ aus der Beziehung zu *mittleren quadratischen Versetzungen* $\text{MSD}(t)$ ³ einer dynamischen Variablen $\mathcal{B}(t)$ [53, 63]:

$$\Phi \propto \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{MSD}(t)}{2t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\mathcal{B}(t_0 + t) - \mathcal{B}(t)]^2 \rangle}{2t} . \quad (4.17)$$

³Gemäß der englischsprachigen Nomenklatur Mean Square Displacement.

In diesen als *Einstein-Relationen* bezeichneten Ausdrücken symbolisieren die gewinkelten Klammern wiederum die Mittelung über alle verfügbaren Ursprungszeitpunkte t_0 .

Das Anfangsverhalten der MSD-Funktion kann mit Hilfe einer Taylor-Entwicklung untersucht werden. Dazu wird auf die im Anhang A hergeleitete Gleichung A.6 zurückgegriffen, die die MSD-Funktion mit der Korrelationsfunktion $\langle \dot{\mathcal{B}}(\tau)\dot{\mathcal{B}}(0) \rangle$ verknüpft:

$$\text{MSD}(t) = 2t \int_0^t d\tau \langle \dot{\mathcal{B}}(\tau)\dot{\mathcal{B}}(0) \rangle \left(1 - \frac{\tau}{t}\right). \quad (4.18)$$

Die Funktion $\langle \dot{\mathcal{B}}(\tau)\dot{\mathcal{B}}(0) \rangle$ kann analog zur Gleichung 4.10 entwickelt werden:

$$\begin{aligned} \text{MSD}(t) &= 2t \int_0^t d\tau \left[\langle \dot{\mathcal{B}}^2(0) \rangle + \dots \right] \left(\frac{t-\tau}{t} \right) \\ &= t^2 \langle \dot{\mathcal{B}}^2(0) + \dots \rangle. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Für kleine Zeiten t findet man ein quadratisches Anfangsverhalten mit der Steigung null. Es schließt sich ein linearer Verlauf an, dessen Steigung entsprechend Gleichung 4.17

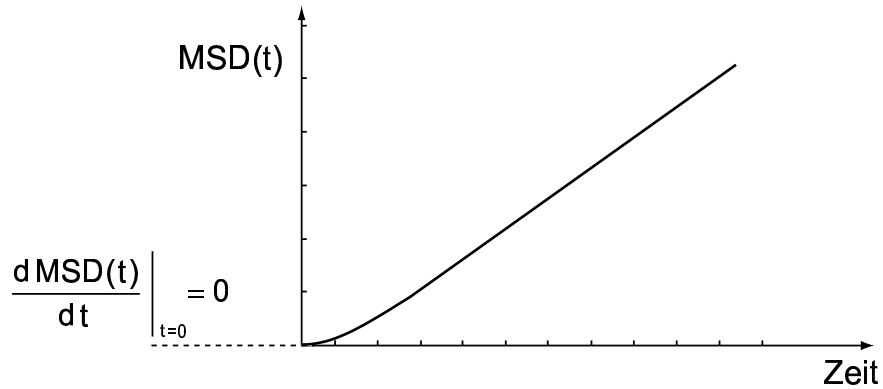


Abbildung 4.2: Schematischer Verlauf der mittleren quadratischen Versetzung $\text{MSD}(t)$ für eine unperiodische Fluktuationsgröße $\mathcal{B}(t)$.

proportional zum Transportkoeffizienten Φ ist. Abbildung 4.2 zeigt den schematischen Verlauf der MSD-Funktion über der Zeit t .

4.5 Transportkoeffizienten aus Einstein- und Green-Kubo-Relationen

In molekularen Vielteilchensystemen lassen sich Transportkoeffizienten in zwei Kategorien einteilen: einerseits in die Gruppe der Ein-Teilchen-Eigenschaften, die sich allein aus der mikroskopischen Information eines einzelnen Teilchens berechnen lassen, und andererseits in jene Transportkoeffizienten, die aus einem kollektiven Zusammenspiel mehrerer Partikel resultieren. Selbstdiffusionskoeffizienten D_s gehören der ersten Gruppe an, denn sie entsprechen einem Maß für die Beweglichkeit eines einzelnen Teilchens⁴. Für die Berechnung dieser Beweglichkeit sind keine Kenntnisse über die Nachbarpartikel erforderlich, obschon die Beweglichkeit stark von den Wechselwirkungen zu den benachbarten Teilchen abhängt. Zur Berechnung des Selbstdiffusionskoeffizienten werden – je nachdem, ob die Green-Kubo- oder die Einstein-Relation verwendet wird – entweder die Teilchengeschwindigkeiten \vec{v}_i oder die Positionen \vec{r}_i ausgewertet; beides sind teilchenspezifische Eigenschaften.

Eine typische Transportgröße, die aus einem kollektiven Teilchenverhalten resultiert, ist der Viskositätskoeffizient η . Aus der Anschauung ist intuitiv klar, dass es unmöglich ist, einem einzelnen Teilchen eine Viskosität zuzuordnen. Zur Berechnung des Viskositätskoeffizienten wird daher eine kollektive Eigenschaft benötigt, die sich aus einer Ansammlung von Teilchen ergibt. Für die Auswertung mittels der Green-Kubo-Relation wird dafür ein Nichtdiagonalelement des Drucktensors $\mathcal{P}_{\alpha\beta}$ ($\alpha \neq \beta$) verwendet, beispielsweise \mathcal{P}_{xy} . Für die Berechnung der mittleren quadratischen Versetzung wird die Größe $1/V \sum_i r_{i\alpha} p_{i\beta}$ ($\alpha \neq \beta$) herangezogen, die gemäß Gleichung A.7 dem Integral

⁴Die Beweglichkeit oder Mobilität eines Teilchens ergibt sich aus dem Selbstdiffusionskoeffizienten über die Beziehung $\mu_s = D_s/k_B T$ [5]. Da die in dieser Arbeit untersuchten Systeme bei konstanter Temperatur betrachtet werden, wird begrifflich nicht zwischen den Größen Beweglichkeit und Selbstdiffusionskoeffizient unterschieden.

des Druckelements $\mathcal{P}_{\alpha\beta}$ entspricht. Der Green-Kubo-Formalismus zur Berechnung der Viskositätskoeffizienten wird der Einstein-Methode bis auf wenige Ausnahmen [24, 25] vorgezogen, da im Gegensatz zur Einstein-Methode über die Schubspannungselemente $\mathcal{P}_{\alpha\beta}$ ($\alpha \neq \beta$) vertraute und intuitiv mit der Viskosität verbundene physikalische Größen ausgewertet werden. Auch die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf die Darstellung der Ergebnisse aus der Green-Kubo-Methode.

Im Folgenden werden am Beispiel eines einfachen Lennard-Jones-Systems die Algorithmen zur Auswertung der Green-Kubo- und Einstein-Relationen auf Basis molekulardynamisch ermittelter Daten eingehend erläutert. Zunächst geschieht dies für die Ein-Teilchen-Eigenschaft des Selbstdiffusionskoeffizienten D_s . Anhand der ermittelten Verläufe für die Korrelationsfunktionen und die mittleren quadratischen Versetzungen wird das dynamische Verhalten einfacher Vielteilchensysteme diskutiert. Die Berechnung der Viskositätskoeffizienten zeigt exemplarisch die statistischen Schwierigkeiten bei der Bestimmung kollektiver Transporteigenschaften.

4.5.1 Der Selbstdiffusionskoeffizient

Unter Verwendung des Green-Kubo-Formalismus ergibt sich der Selbstdiffusionskoeffizient D_s eines Teilchens i aus dem Integral über die zeitliche Korrelationsfunktion seiner Geschwindigkeitsfluktuationen $\vec{v}_i(t)$:

$$D_s = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle dt . \quad (4.20)$$

In homogenen Systemen werden Teilchen der gleichen Spezies im Mittel auch die gleiche Selbstdiffusion aufweisen, so dass über alle Teilchen der gleichen Spezies gemittelt werden darf. Man erhält so die Beziehung

$$D_s = \frac{1}{3N} \int_0^\infty \sum_{i=1}^N \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle dt , \quad (4.21)$$

4. Transportkoeffizienten aus molekulardynamischen Simulationen

in der

$$C_{vv}(t) = \sum_{i=1}^N \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle \quad (4.22)$$

die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion $C_{vv}(t)$ bezeichnet. Die Mittelung über N Teilchen verbessert die statistische Genauigkeit entscheidend und kann nur dann vorgenommen werden, wenn Ein-Teilchen-Eigenschaften wie beispielsweise die Teilchengeschwindigkeit $\vec{v}_i(t)$ ausgewertet werden. Die Mittelung entfällt in der Regel für kollektive Eigenschaften, wie in Abschnitt 4.5.3 gezeigt wird.

Die Fourier-transformierte Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion $\tilde{C}_{vv}(\omega)$ liefert den Selbstdiffusionskoeffizienten entsprechend der Gleichung 4.16 über die Beziehung:

$$D_s = \frac{1}{3} \tilde{C}_{vv}(\omega = 0) . \quad (4.23)$$

Mit Hilfe von Gleichung A.7 lässt sich in einfacher Weise die Einstein-Relation für den Selbstdiffusionskoeffizienten D_s herleiten. Man erhält so die Gleichung

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \left\langle \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \right\rangle \quad (4.24)$$

mit der mittleren quadratischen Versetzung

$$\text{MSD}(t) = \left\langle \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \right\rangle , \quad (4.25)$$

in der \vec{r}_i die Position des i -ten Teilchens bezeichnet.

4.5.2 Ergebnisse zum Selbstdiffusionskoeffizienten

Am Beispiel von flüssigem Methan sollen im Folgenden die Selbstdiffusionskoeffizienten bei drei verschiedenen Systemzuständen mittels Green-Kubo- und Einstein-Relationen

berechnet werden. Das System besteht aus $N = 864$ Teilchen, deren Wechselwirkungen über das in Abbildung 3.3 dargestellte Lennard-Jones-Potential beschrieben werden. Es werden insgesamt $L = 5000$ Konfigurationen mit einer Korrelationslänge von $L_K = 240$ ausgewertet. Die Anzahl der Ursprungszeiten, die für die Mittelwertbildung zur Verfügung stehen, beläuft sich damit auf $M_U = L - L_K + 1 = 4761$. Der für die Berechnung verwendete Korrelationsalgorithmus ist in Anhang B erläutert.

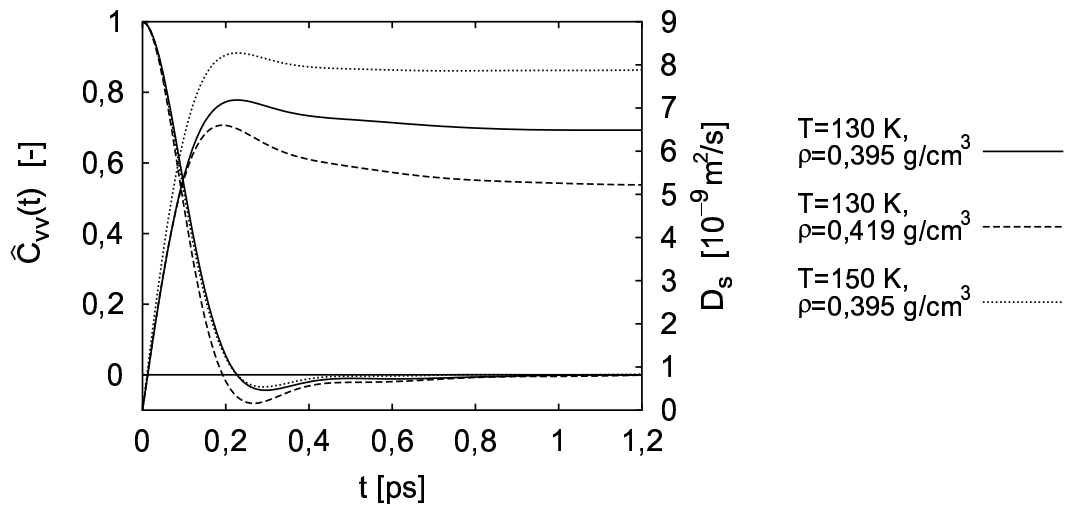


Abbildung 4.3: Normierte Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen $C_{vv}(t)/C_{vv}(0)$ und korrespondierende Verläufe der Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für drei verschiedene Systemzustände. Die Werte für die Selbstdiffusionskoeffizienten lassen sich ablesen, sobald das Integral der Korrelationsfunktion ein konstantes Plateau erreicht hat.

In Abbildung 4.3 sind die normierten Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen $\hat{C}_{vv}(t) = C_{vv}(t)/C_{vv}(0)$ für drei verschiedene Systemzustände im Zeitbereich bis $t = 1,2$ ps dargestellt. Im gleichen Diagramm findet man die Verläufe für die Selbstdiffusionskoeffizienten D_s , die entsprechend Gleichung 4.21 aus der nicht-normierten Korrelationsfunktion resultieren.

Abbildung 4.4 zeigt die Fourier-transformierten Geschwindigkeits-Autokorrelations-

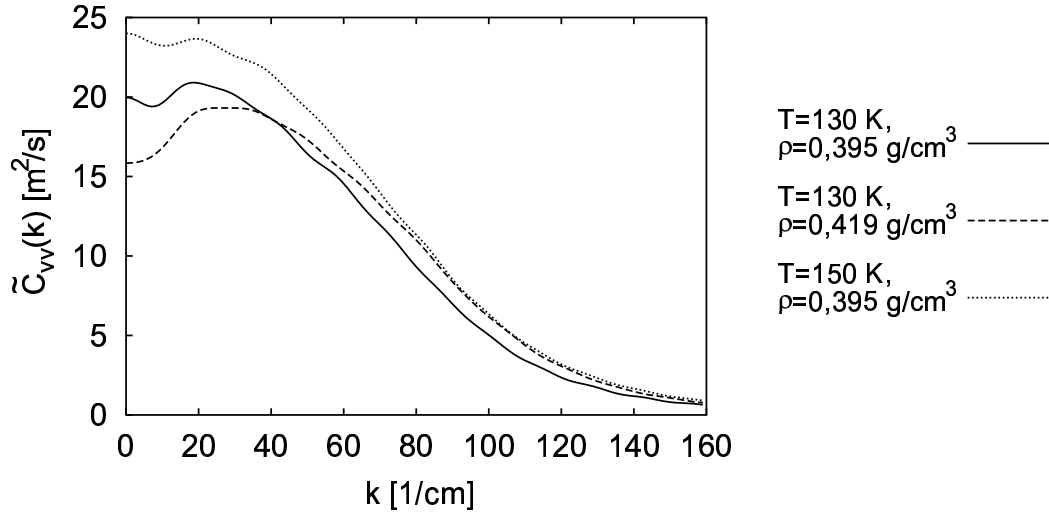


Abbildung 4.4: Fourier-transformierte Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion $\tilde{C}_{vv}(k)$ als Funktion der Wellenzahl k für drei verschiedene Systemzustände. Der Selbstdiffusionskoeffizient ergibt sich aus $D_s = 1/3 \cdot \tilde{C}_{vv}(k=0)$.

funktionen für die drei gleichen Systemzustände. Die Auftragung erfolgte über dem Wellenvektor k , der sich aus der Beziehung $k = \omega/(2\pi c)$ mit der Lichtgeschwindigkeit c berechnen lässt. Der Selbstdiffusionskoeffizient ist entsprechend Gleichung 4.16 proportional zum Ordinatenschnittpunkt und folgt aus $D_s = 1/3 \cdot \tilde{C}_{vv}(k=0)$.

Die verschiedenen Systemzustände ergeben sich, indem ausgehend vom Zustand $T = 130 \text{ K}$ und $\rho = 0,395 \text{ g/cm}^3$ sowohl die Dichte als auch die Temperatur einmal erhöht werden. Abbildung 4.3 zeigt, dass die Teilchenbeweglichkeit empfindlich auf eine Dichteänderung reagiert. Obwohl die Dichte von $\rho = 0,395 \text{ g/cm}^3$ auf $\rho = 0,419 \text{ g/cm}^3$ lediglich um 6 % erhöht wird, verringert sich die Selbstdiffusion von $D_s = 6,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ auf $D_s = 5,2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ um etwa 20 %. Die reduzierte Teilchenbeweglichkeit lässt sich auf das eingeschränkte Raumangebot bei der größeren Dichte zurückführen. Eine Temperaturerhöhung bewirkt aufgrund der höheren mittleren Teilchengeschwindigkeiten hingegen eine Vergrößerung der Beweglichkeit. Der Diffusionswert nimmt bei einem

	berechnete Selbstdiffusions- koeffizienten [$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$]	experimentell bestimmte Selbstdiffusions- koeffizienten [$10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$]	relative Abweichung [%]
$T = 130 \text{ K}$ $\rho = 0,395 \text{ g/cm}^3$	6,5	8,5	23,5
$T = 130 \text{ K}$ $\rho = 0,419 \text{ g/cm}^3$	5,2	6,6	21,2
$T = 150 \text{ K}$ $\rho = 0,395 \text{ g/cm}^3$	7,9	10,2	22,5

Tabelle 4.1: Molekulardynamisch berechnete Selbstdiffusionskoeffizienten D_s im Vergleich mit experimentell bestimmten Werten von Harris und Trappeniers [56, 98].

Temperaturanstieg um 20 K von $D_s = 6,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ auf $D_s = 7,9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ zu. Ein Vergleich mit experimentell ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten [56, 98] in Tabelle 4.1 zeigt, dass die relative Abweichung bei etwa 20 % liegt.

Die Korrelationsfunktionen in Abbildung 4.3 geben ein genaues und aussagekräftiges Bild über die Teilchenbewegung in einer Flüssigkeit. Jeder Verlauf lässt sich grundsätzlich in vier Abschnitte unterteilen. Das erste, sehr kurze Segment von $t = 0 \text{ ps}$ bis $t \approx 0,01 \text{ ps}$ beschreibt die ungestörte, gerade Flugbahn des Teilchens, das noch keine Kollision erfahren hat. Da weder der Betrag noch die Richtung der Geschwindigkeit verändert werden, sind die Geschwindigkeiten während dieser Zeit in hohem Maße miteinander korreliert; die normierte Korrelationsfunktion bleibt für sehr kurze Zeiten in erster Näherung nahe bei eins. Der zweite Abschnitt umfasst den Bereich $t \approx 0,01 \text{ ps}$ bis $t \approx 0,2 \text{ ps}$, in dem die ursprüngliche Geschwindigkeit des Teilchens aufgrund zahlreicher Zusammenstöße mit Nachbarpartikeln in Betrag und Richtung verändert wird. Der Wert der Korrelationsfunktion verringert sich dadurch, da die aktuelle Geschwin-

4. Transportkoeffizienten aus molekulardynamischen Simulationen

digkeit immer mehr von der Ursprungsgeschwindigkeit abweicht. Die Relaxationsrate der Korrelationsfunktion ist ein Maß dafür, wie schnell die Erinnerung an die Ursprungsgeschwindigkeit erlischt. Wenn die Korrelationsfunktion den Wert null erreicht hat, ist der Einfluss der Ursprungsgeschwindigkeit gänzlich verschwunden. Der dritte Abschnitt von $t \approx 0,2\text{ ps}$ bis $t \approx 0,4\text{ ps}$ weist ein Minimum mit negativen Funktionswerten auf. In diesem Zeitbereich bewegt sich das Teilchen vorwiegend entgegengesetzt zur Anfangsrichtung. Die Umkehrbewegung wird durch Kollisionen mit Nachbarpartikeln herbeigeführt, die als Begrenzung auf das vorwärts gerichtete Teilchen wirken. Es kommt in der Folge zu *Rückstreuungseffekten*, da die Teilchen im Mittel von den begrenzenden Nachbarpartikeln in die entgegengesetzte Richtung zurückgestoßen werden. Im vierten Abschnitt ab $t \approx 0,4\text{ ps}$ konvergiert die Korrelationsfunktion gegen null. Das Konvergenzverhalten hängt dabei von der Dichte des Systems ab. Es zeigt sich nämlich, dass Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen bei geringen und höheren Dichten ein ausgesprochen langsames Konvergenzverhalten aufweisen. Diese Feststellung hat in den 1970er Jahren zu einer erstaunlichen Erkenntnis geführt. Eine ausführlichere Darstellung dieses Sachverhalts ist in Anhang C gegeben.

Abbildung 4.5 zeigt die mittleren quadratischen Versetzungen der Teilchenpositionen $\text{MSD}(t)$, die sich unter Verwendung der Einstein-Relation 4.25 ergeben, sowie die daraus resultierenden Werte für die Selbstdiffusion für die drei verschiedenen Systemzustände. Entsprechend den Überlegungen in Abschnitt 4.4 beobachtet man bis $t \approx 0,01\text{ ps}$ ein quadratisches Anfangsverhalten mit der Steigung null. Es finden in diesem Zeitbereich lineare Teilchenversetzungen statt, die aus einer weitgehend ungestörten Bewegung resultieren. Das quadratische Verhalten weicht schnell einem linearen Funktionsverlauf mit konstanter Steigung, aus der gemäß Gleichung 4.24 der Selbstdiffusionskoeffizient berechnet wird.

Die Verläufe der MSD-Funktion besitzen bezüglich der Teilchendynamik eine geringere Aussagekraft als die der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion. Beispielswei-

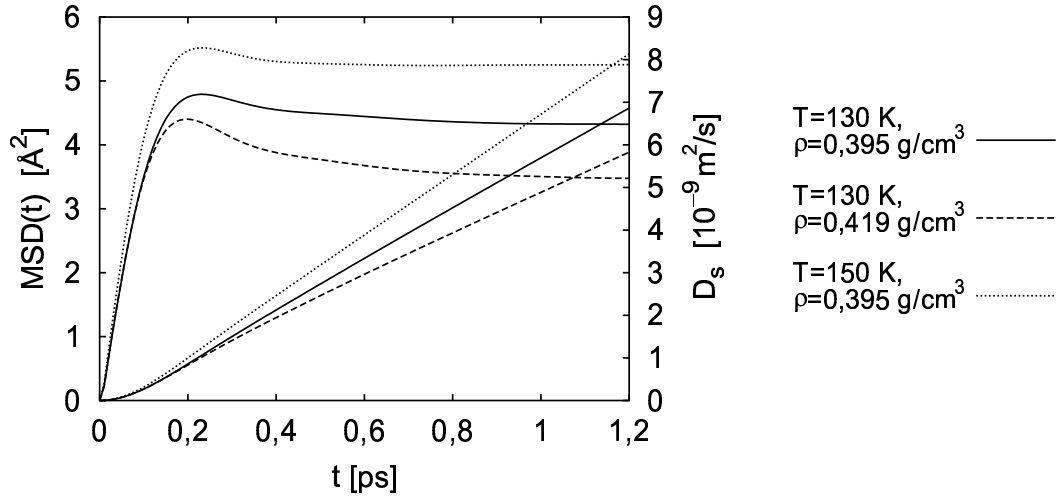


Abbildung 4.5: Mittlere quadratische Versetzungen $\text{MSD}(t)$ und daraus resultierende Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für drei verschiedene Systemzustände.

se können Rückstreuungseffekte anhand der MSD-Funktionen nicht wiedergegeben werden, da jede Versetzung aufgrund der Quadratur positiv gezählt wird. MSD-Funktionen bieten jedoch den Vorteil, auch bei sehr langsamen oder gehemmten Prozessen Werte für die Selbstdiffusion zu liefern, zum Beispiel bei Diffusionsvorgängen in Zeolithen [111].

4.5.3 Der Viskositätskoeffizient

Die Green-Kubo-Relation zur Bestimmung der Scherviskosität ist gegeben durch die Beziehung

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^\infty \langle \mathcal{P}_{\alpha\beta}(t) \mathcal{P}_{\alpha\beta}(0) \rangle dt, \quad (4.26)$$

in der

$$C_\eta(t) = \langle \mathcal{P}_{\alpha\beta}(t) \mathcal{P}_{\alpha\beta}(0) \rangle \quad (4.27)$$

die Schubspannungs-Autokorrelationsfunktion bezeichnet. Die Größe $\mathcal{P}_{\alpha\beta}$ entspricht mit $\alpha, \beta = x, y, z$ und $\alpha \neq \beta$ den Nichtdiagonalelementen des symmetrischen Druck-

4. Transportkoeffizienten aus molekulardynamischen Simulationen

tensors [33]

$$\overline{\overline{\mathcal{P}}} = \begin{pmatrix} \mathcal{P}_{xx} & \mathcal{P}_{xy} & \mathcal{P}_{xz} \\ \mathcal{P}_{yx} & \mathcal{P}_{yy} & \mathcal{P}_{yz} \\ \mathcal{P}_{zx} & \mathcal{P}_{zy} & \mathcal{P}_{zz} \end{pmatrix} . \quad (4.28)$$

Die Spur des Tensors liefert den mechanischen Systemdruck P ,

$$P = \langle \mathcal{P} \rangle = \left\langle \frac{1}{3} \sum_{\alpha=x,y,z} \mathcal{P}_{\alpha\alpha} \right\rangle , \quad (4.29)$$

der im äquilibrierten System, in dem der Nichtgleichgewichtsdruck verschwindet, mit dem thermodynamischen Druck zusammenfällt [50, 95]. Die Schubspannungselemente $\mathcal{P}_{\alpha\beta}$, die den Fluss von β -gerichtetem Impuls in Richtung α kennzeichnen, fluktuieren im Gleichgewichtsfall um null, so dass für alle $\alpha \neq \beta$ gilt

$$\langle \mathcal{P}_{\alpha\beta} \rangle = 0 . \quad (4.30)$$

Die Tensorelemente $\mathcal{P}_{\alpha\beta}$ lassen sich mikroskopisch aus der Virialgleichung bestimmen [3]:

$$\mathcal{P}_{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_{i\alpha} p_{i\beta}}{m_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i} r_{ij\alpha} F_{ij\beta} \right) . \quad (4.31)$$

4.5.4 Ergebnisse zum Viskositätskoeffizienten

Im Gegensatz zum Selbstdiffusionskoeffizienten D_s handelt es sich beim Viskositätskoeffizienten η um eine kollektive Transportgröße, bei der die Mittelung über die Teilchen entfällt. Kollektive Korrelationsfunktionen sind aus diesem Grund in der Regel statistisch ungenauer. Für die in Abbildung 4.6 gezeigten Ergebnisse wurden $L = 250000$ Konfigurationen ausgewertet, deren zeitlicher Abstand $\Delta t_K = 0,01$ ps beträgt. Die Korrelationslänge wurde mit $L_K = 200$ angesetzt, was einer Mittelung über $M_U = L - L_K + 1 = 249799$ Ursprungszeitpunkte entspricht. Man erkennt die

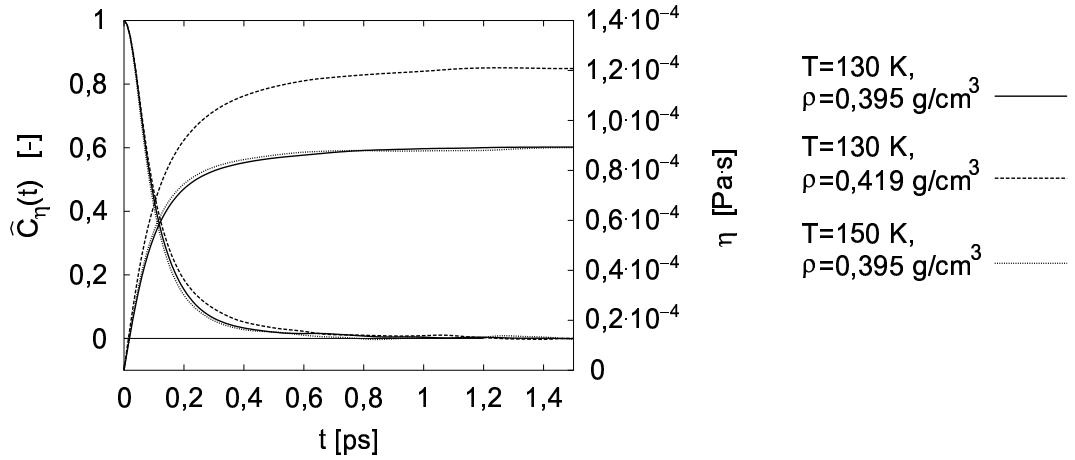


Abbildung 4.6: Normierte Schubspannungs-Autokorrelationsfunktionen $C_\eta(t)/C_\eta(0)$ und korrespondierende Verläufe der Scherviskosität η für drei verschiedene Systemzustände.

ungenauere Statistik an den im Vergleich zu den Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen unebeneren Verläufen der Schubspannungs-Autokorrelationsfunktion. Wie Tabelle 4.2 zeigt, stimmen die berechneten Scherviskositäten bei einer maximalen Abweichung von 13 % mit experimentell ermittelten Werten [149] überein. Die hier auftretenden Abweichungen zwischen Simulation und Experiment sind mit denen anderer Arbeiten vergleichbar [28, 59, 63, 88].

4.6 Resümee

Transportkoeffizienten lassen sich aus Gleichgewichtsfluktuationen einer Eigenschaft über zwei verschiedene Methoden bestimmen. Beim Green-Kubo-Verfahren werden zeitliche Korrelationsfunktionen formuliert, die das Abklingen der Gleichgewichtsfluktuationen messen. Die Transportgröße ergibt sich aus dem Integral der Korrelationsfunktion für große Zeiten. Beim Einstein-Verfahren, das im Wesentlichen der integrier-

4. Transportkoeffizienten aus molekulardynamischen Simulationen

	berechnete Scherviskosität η [Pa · s]	experimentell bestimmte Scherviskosität η [Pa · s]	relative Abweichung [%]
$T = 130 \text{ K}$ $\rho = 0,395 \text{ g/cm}^3$	$0,90 \cdot 10^{-4}$	$0,81 \cdot 10^{-4}$	10
$T = 130 \text{ K}$ $\rho = 0,419 \text{ g/cm}^3$	$1,21 \cdot 10^{-4}$	$1,05 \cdot 10^{-4}$	13
$T = 150 \text{ K}$ $\rho = 0,395 \text{ g/cm}^3$	$0,89 \cdot 10^{-4}$	$0,80 \cdot 10^{-4}$	10

Tabelle 4.2: Molekulardynamisch berechnete Scherviskositäten η im Vergleich mit experimentell bestimmten Werten von Younglove und Ely [149].

ten Form des Green-Kubo-Verfahrens entspricht, werden akkumulierte Versetzungen einer Eigenschaft berechnet. Der Transportkoeffizient lässt sich in diesem Fall an der Steigung des linearen Verlaufs der mittleren quadratischen Versetzungen für große Zeiten ablesen. Am Beispiel des Selbstdiffusionskoeffizienten und des Viskositätskoeffizienten werden exemplarisch Ergebnisse für ein Lennard-Jones-System präsentiert.

Kapitel 5

Struktur und Dynamik einfacher Flüssig-flüssig-Phasengrenzen

5.1 Flüssige Phasengrenzen in der Simulation

Obwohl flüssige Phasengrenzen in chemischen, biologischen und verfahrenstechnischen Prozessen von fundamentaler Bedeutung sind, fehlt es bislang an einem grundlegenden Verständnis vom Phasengrenzbereich. Phasengrenzen werden noch häufig, insbesondere bei den gängigen Stoffübergangstheorien [52], als einfache zweidimensionale Diskontinuität (Grenz-„Fläche“) ohne eigene Eigenschaften modelliert. Welchen Einfluss die strukturellen und dynamischen Eigenschaften der Phasengrenze auf die Stofftransportprozesse haben, ist ebenfalls noch nicht geklärt. Beispielsweise ist noch nicht genau bekannt, unter welchen Bedingungen konvektive Instabilitäten an fluiden Phasengrenzen auftreten [51] und wie diese den Stofftransport beeinflussen. Um solche Prozesse verstehen zu können, wird ein detailliertes Bild des flüssigen Phasengrenzbereichs benötigt, das auf physikalisch fundierten Vorstellungen beruht und die Phasengrenze mikroskopisch als Konstrukt molekularer Bestandteile wiedergibt.

5. Struktur und Dynamik einfacher Flüssig-flüssig-Phasengrenzen

Das fehlende Verständnis vom Phasengrenzbereich ist vor allem auf die schwierige experimentelle Versuchssituation bei Flüssig-flüssig-Systemen zurückzuführen. Röntgen- und Neutronenstreuexperimente können bisher nur für Flüssig-Dampf-Systeme durchgeführt werden [37, 110, 115] und liefern selbst dort nur mit Hilfe von Interpretationsmodellen ein mikroskopisches Bild der Phasengrenze. Erst mit dem Aufkommen leistungsfähiger und leicht zugänglicher Rechner Mitte der 1970er Jahre konnte sich eine neue Methode, die numerische Computersimulation, etablieren, die über die algorithmische Auswertung von Grundgleichungen – wie etwa den Newton’schen Bewegungsgleichungen – Einblicke in die mikroskopische Struktur der Materie erlaubte. Molekulare Simulationen, insbesondere molekulardynamische Simulationen, nehmen heute bei der Untersuchung struktureller und dynamischer Eigenschaften von Stoffen eine wichtige Stellung ein und tragen besonders bei der Untersuchung der schwer zugänglichen Flüssig-flüssig-Phasengrenzen viel zum physikalischen Verständnis bei [10].

Ziel jeder numerischen Simulation ist die Konstruktion und Erprobung eines algorithmischen Analogons. Durch die mikroskopische Betrachtungsweise in molekularen Simulationen sind die Objekte des Modells festgelegt: Es sind die Atome und Moleküle, die in Form eines Wechselwirkungsmodells abgebildet werden, und deren strukturelles oder dynamisches Verhalten in Form eines mit physikalischen Gesetzen vereinbaren Algorithmus dargestellt werden muss. Die Konstruktion des Modells, aber auch die Durchführung des Algorithmus ist naturgemäß mit Annahmen und Vereinfachungen verbunden.

Das folgende Kapitel beginnt mit der Vorstellung des Simulationsmodells und der Simulationsbedingungen. Danach werden zunächst die berechneten *strukturellen Eigenschaften* der Phasengrenze besprochen. Dazu zählen neben der Phasengrenzstruktur in Form der Partialdichteprofile auch die daraus resultierenden Phasengrenzdicken, die ein Maß für die Ausdehnung des Grenzbereichs darstellen. Des Weiteren werden zwei Methoden zur Berechnung der Grenzflächenspannungen sowie die daraus gewonnenen

Ergebnisse präsentiert. Nach den strukturellen Eigenschaften werden die Ergebnisse der Untersuchungen zu den *dynamischen Eigenschaften* der Phasengrenze vorgestellt. Kern dieser Untersuchungen ist das Verhalten des Selbstdiffusionskoeffizienten der Komponenten in den Bulkphasen und in der Nähe der Phasengrenze. Ziel dieses Kapitels ist die Vermittlung eines erweiterten mikroskopischen Verständnisses über Flüssig-flüssig-Phasengrenzen.

5.2 Das Simulationsmodell

5.2.1 Das Wechselwirkungspotential

Die Wechselwirkungen zwischen zwei Teilchen von mikroskopischen Dimensionen sind prinzipiell über die Quantenmechanik bestimmbar. Diese Vorgehensweise ist jedoch für praktische Fälle auch heute noch ein höchst nicht-triviales und sehr rechenzeitaufwändiges Unterfangen. Sie ist Hauptgegenstand eines eigenen Teilgebiets der theoretischen Chemie, der Quantenchemie, die Methoden zur Behandlung der Schrödinger-Gleichung aufzeigen soll [39, 77]. Da es in der vorliegenden Arbeit nicht um spezielle Eigenschaften eines bestimmten Stoffsystems, sondern um das prinzipielle Verhalten der Teilchen an einer flüssigen Phasengrenze gehen soll, kann hier eine erste entscheidende Vereinfachung bzgl. der Beschaffenheit der Flüssigkeitsteilchen und ihrer Wechselwirkungen getroffen werden: Zur Untersuchung prinzipieller struktureller und dynamischer Eigenschaften ist es ausreichend, die Moleküle als einfache kugelsymmetrische Teilchen abzubilden, deren Wechselwirkungen über ein Lennard-Jones-Potential bestehend aus einem repulsiven und einem attraktiven Teil beschrieben werden können.

Das Simulationssystem besteht daher aus den Modellkomponenten Ar1 und Ar2, die über ein klassisches Lennard-Jones-(12-6)-Potential miteinander wechselwirken. Die

5. Struktur und Dynamik einfacher Flüssig-flüssig-Phasengrenzen

klassische Berthelot-Mischungsregel aus Gleichung 3.7, die zur Beschreibung der ungleichartigen Wechselwirkungen zwischen Ar1 und Ar2 herangezogen wird, führt jedoch nicht zu einem stabilen heterogenen Flüssig-flüssig-(F/F)-Phasengrenzsystem [74]. Es kommt bei Anwendung der unmodifizierten Berthelot-Regel zu einer Homogenisierung der am Anfang räumlich getrennten Phasen, da die Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten stets zwischen denen der gleichartigen liegen. Aus Untersuchungen des Phasenverhaltens von Lennard-Jones-Mischungen ist bekannt, dass sich ein stabiles Flüssig-flüssig-Gleichgewicht erst dann einstellt, wenn die ungleichartigen Wechselwirkungen deutlich kleiner sind als die gleichartigen [105]. Es ist daher notwendig, die um den Parameter ξ erweiterte Berthelot-Regel aus Gleichung 3.9 für die Ermittlung der Wechselwirkungen zwischen den Komponenten Ar1 und Ar2 zu verwenden. Abhängig von den Parameterverhältnissen $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}}$ und $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$ sind dann für $\xi \leq 0,8$ stabile Phasengrenzsysteme zu erwarten [97, 131]. Die in diesem Kapitel ver-

	ϵ/k_B [K]	σ [Å]
Ar1-Ar1	155	3,504
Ar1-Ar2	133,6	3,504
Ar2-Ar2	180	3,504

Tabelle 5.1: Lennard-Jones-Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen gleichartigen (Ar1-Ar1, Ar2-Ar2) und ungleichartigen (Ar1-Ar2) Komponenten. Zur Bestimmung des energetischen Parameters $\epsilon_{\text{Ar1-Ar2}}$ wurde die erweiterte Berthelot-Regel aus Gleichung 3.9 mit $\xi = 0,8$ verwendet. Die schwächsten Wechselwirkungen treten somit zwischen den Komponenten Ar1 und Ar2 auf. Die Massen beider Spezies betragen $m_{\text{Ar1}} = m_{\text{Ar2}} = 39,95$ a.m.u.

wendeten Lennard-Jones-Parameter sind zusammenfassend in Tabelle 5.1 dargestellt, wobei der Parameter $\epsilon_{\text{Ar1-Ar2}}$ zur Beschreibung der ungleichartigen Wechselwirkungen mittels $\xi = 0,8$ vermindert wurde. Alle Teilchen sind gleich groß, d.h. $\sigma_{\text{Ar1}} = \sigma_{\text{Ar2}}$,

und besitzen die Masse von Argon, $m_{\text{Ar1}} = m_{\text{Ar2}} = 39,95$ a.m.u. Abbildung 5.1 zeigt die Verläufe der Lennard-Jones-Potentiale für die gleichartigen und ungleichartigen Wechselwirkungen.

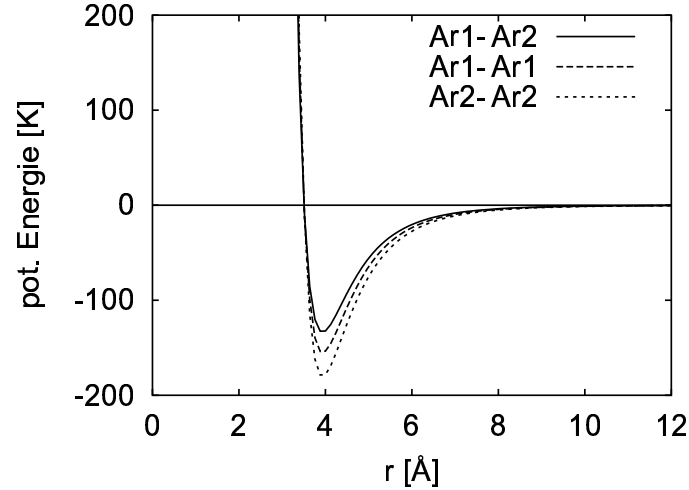


Abbildung 5.1: Verläufe der gleichartigen und ungleichartigen Wechselwirkungen für das Simulationssystem mit den Modellkomponenten Ar1 und Ar2.

5.2.2 Systemaufbau und Simulationsbedingungen

Zur molekulardynamischen Simulation des Phasengrenzsystems wird ein Systemaufbau entsprechend Abbildung 5.2 gewählt. Um die periodischen Randbedingungen erfüllen zu können, muss das System zwei Phasengrenzen beinhalten, die von zwei äußeren Ar2-reichen Phasen und einer Ar1-reichen Phase in der Mitte gebildet werden. Dieser Systemaufbau erfordert relativ große Simulationsboxen mit einer hohen Teilchenanzahl. Zum einen muss nämlich sichergestellt werden, dass sich in beiden flüssigen Phasen deutliche Bulkeigenschaften ausbilden können, zum anderen müssen beide Grenzflächen ausreichend weit voneinander entfernt liegen, um sich nicht gegenseitig zu beeinflussen. Untersuchungen in Flüssig-flüssig- und Flüssig-Dampf-Systemen haben gezeigt, dass

5. Struktur und Dynamik einfacher Flüssig-flüssig-Phasengrenzen

die Länge der Simulationsbox L_z mindestens $3 L_x$ betragen sollte [85, 116]. Für L_x wird dabei ein Minimalwert von 12σ vorgeschlagen.

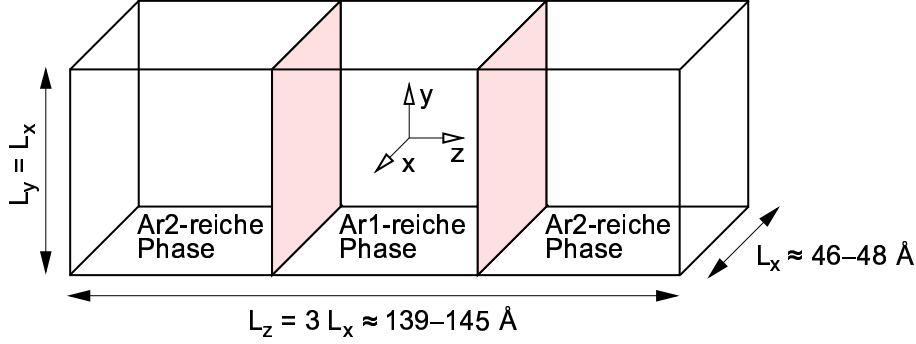


Abbildung 5.2: Schematischer Aufbau des Phasengrenzsystems in der Simulationsbox. Außen befinden sich die beiden Ar2-reichen Phasen, die Ar1-reiche Phase liegt in der Mitte.

In der vorliegenden Arbeit wurden Systeme mit einer Boxlänge von $L_z \approx 139 \text{ \AA}$ bis $L_z \approx 145 \text{ \AA}$ und einer konstanten Gesamtanzahl von $N = 6144$ Teilchen untersucht. Das Phasengrenzsystem wird bei sechs verschiedenen Temperaturen von $T = 100 \text{ K}$ bis $T = 138 \text{ K}$ und demzufolge bei sechs unterschiedlichen Dichten und Phasenzusammensetzungen untersucht. Der Druck entspricht in allen Fällen dem Umgebungsdruck. Die Systemzustände werden im isotherm-isobaren NPT -Ensemble unter Verwendung des Berendsen-Thermo- und Barostats realisiert [11], wobei die Relaxationszeiten bei $\tau_T = 0,5 \text{ ps}$ und $\tau_P = 2,0 \text{ ps}$ liegen (vgl. Abschnitt 3.3.3.2). Die schrittweise Steigerung der Temperatur zieht eine Volumenvergrößerung nach sich, wodurch die Länge der Simulationsbox in z -Richtung von $L_z \approx 139 \text{ \AA}$ bei $T = 100 \text{ K}$ auf $L_z \approx 145 \text{ \AA}$ bei $T = 138 \text{ K}$ steigt. Die Längen in x - und y -Richtung variieren infolge der isotropen Volumenänderung dementsprechend mit $L_x = L_y = 3 L_z$.

Zur Verkürzung der Rechenzeit wird der Multiple-Timestep-Algorithmus mit einem Cut-off-Radius von $r_{\text{cut}} = 18,0 \text{ \AA}$ und einem primären Radius von $r_{\text{prim}} = 14,4 \text{ \AA}$ ein-

gesetzt (vgl. Abschnitt 3.3.2.4). Die Wechselwirkungen zwischen einem zentralen Teilchen und allen sekundären Nachbarn werden jeden 10-ten Zeitschritt neu berechnet. Der Cut-off-Radius wurde mit $r_{\text{cut}} = 18,0 \text{ \AA}$ verhältnismäßig hoch angesetzt, um einen etwaigen Einfluss der Heterogenität im System auf die Teilchen in Grenzflächennähe möglichst genau einzufangen. Die Integrationsschrittweite lag in allen Fällen bei $\Delta t = 0,005 \text{ ps}$.

Um Artefakte aufgrund eines zu geringen Cut-offs auszuschließen, wurde eine Testsimulation mit dem größtmöglichen Cut-off-Radius durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde das System mit dem weitesten Phasengrenzbereich bei $T = 138 \text{ K}$ gewählt, bei dem sich der Einfluss eines zu geringen Cut-offs am ehesten bemerkbar machen würde. Der Cut-off-Radius betrug in diesem Fall $r_{\text{cut}} = 1/2 \langle L_x \rangle = 24,3 \text{ \AA}$. Es konnten jedoch keine Unterschiede in den strukturellen Eigenschaften der Grenzfläche gefunden werden.

Die Simulationsrechnungen wurden mit dem Programmpaket DL_POLY [40, 118] parallel auf einem Linux-PC-Cluster unter Einsatz von bis zu sechs Knoten durchgeführt. Die Rechenzeit pro Integrationsschritt lag in der Größenordnung von 0,5 bis 0,6 Sekunden.

5.2.3 Äquilibration und Produktion

Für eine effiziente Äquilibration der Flüssig-flüssig-Systeme ist es sinnvoll, mit einer Phasenzusammensetzung zu beginnen, die dem Gleichgewichtswert entspricht oder ihm zumindest sehr nahe kommt. Obwohl es prinzipiell möglich ist, die Simulationsprozedur mit zwei aneinander grenzenden, reinen Phasen zu starten und so lange zu rechnen, bis das Gleichgewicht erreicht ist, erspart man sich durch die Vorgabe angenäherter Gleichgewichtszusammensetzungen viel Rechenzeit für einen langwierigen Äquilibrationsprozess.

5. Struktur und Dynamik einfacher Flüssig-flüssig-Phasengrenzen

Die Gleichgewichtsdaten, die in dieser Arbeit zur Erzeugung der Startkonfigurationen verwendet wurden, entstammen Dichte-Funktional-Rechnungen [141, 142]. Die Daten sind in Tabelle 5.2 in Form von Molanteilen x_{Ar1} und x_{Ar2} zusammen mit den Partialdichten ρ_{Ar1} und ρ_{Ar2} in beiden Phasen dargestellt. Es sei bemerkt, dass das primäre Ziel von Dichte-Funktional-Rechnungen nicht die Bestimmung von Phasengleichgewichten ist. Diese Methode wurde aus rein pragmatischen Gründen eingesetzt, da mit dem Dichte-Funktional-Programm bereits ein geeignetes Werkzeug zur Bestimmung der Gleichgewichtsdaten vorlag und kein zweites mehr erstellt werden musste. Üblicherweise werden zur Berechnung der Phasengleichgewichte auf Lennard-Jones-Mischungen zugeschnittene Zustandsgleichung verwendet [137, 138].

T	x_{Ar1}	x_{Ar2}	ρ_{Ar1}	ρ_{Ar2}	ρ_{Ar1}	ρ_{Ar2}
	Ar2-reiche	Ar1-reiche	Ar2-reiche	Ar2-reiche	Ar1-reiche	Ar1-reiche
	Phase	Phase	Phase	Phase	Phase	Phase
[K]	[-]	[-]	[Å ⁻³]	[Å ⁻³]	[Å ⁻³]	[Å ⁻³]
100	0,0128	0,0163	0,000248	0,0192	0,0181	0,000300
108	0,0208	0,0267	0,000391	0,0184	0,0173	0,000475
116	0,0322	0,0418	0,000589	0,0177	0,0164	0,000715
126	0,0532	0,0707	0,000936	0,0167	0,0151	0,001152
132	0,0709	0,0961	0,001212	0,0159	0,0142	0,001509
138	0,0944	0,1313	0,001567	0,0150	0,0132	0,001996

Tabelle 5.2: Phasengleichgewichtsdaten aus Dichte-Funktional-Rechnungen [142], die zur Erzeugung der Startkonfiguration für die Molekulardynamiksimulationen verwendet wurden. Molanteile der gelösten Komponenten x_{Ar1} , x_{Ar2} und Partialdichten ρ_{Ar1} , ρ_{Ar2} für die Ar1- und die Ar2-reiche Phase.

Da die Phasenzusammensetzung mit der Temperatur variiert, war es notwendig, für jeden Systemzustand eine separate Äquilibration durchzuführen. Als Startkonfigura-

tion wurde jeweils eine Gitterstruktur gewählt, die entsprechend der Gleichgewichtsverteilung in Tabelle 5.2 zusammengesetzt war. Abbildung 5.3 zeigt in der oberen Hälfte beispielhaft die Startkonfiguration bei der Temperatur $T = 108$ K. Nach einer Äquilibrationphase von 1,5 ns (300000 Zeitschritte) erreicht das System thermisches, mechanisches und chemisches Gleichgewicht. Mit der Gleichgewichtskonfiguration, die in der unteren Hälfte der Abbildung 5.3 illustriert ist, kann im Anschluss an die Äquilibration die Produktionsphase eingeleitet werden. Die Länge der Produktionsphase beträgt ebenfalls 1,5 ns (300000 Zeitschritte).

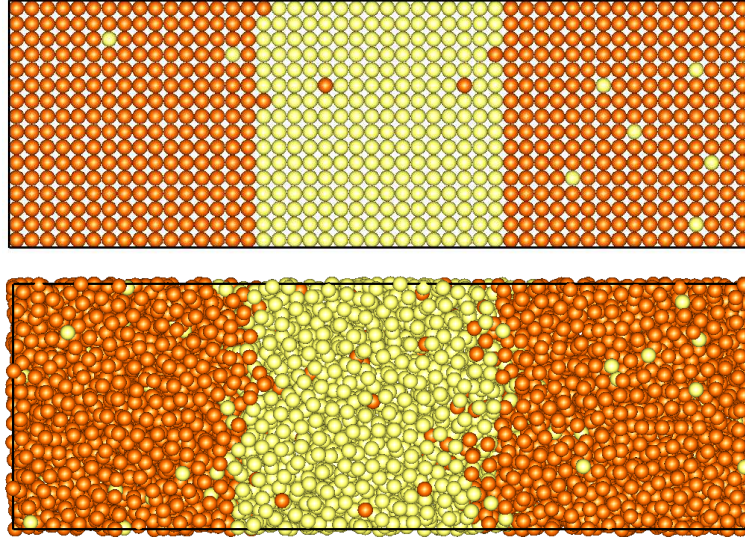


Abbildung 5.3: *Oben:* Startkonfiguration für das System bei $T = 108$ K entsprechend der Gleichgewichtszusammensetzung in Tabelle 5.2. *Unten:* Äquilibriertes System nach 1,5 ns (300000 Zeitschritte).

Während der Äquilibration und der Produktion kann es zu großen Teilchenversetzungen und zu einem eigenen, simulationsspezifischen Phasengleichgewicht kommen. Dieses Phasengleichgewicht ist in gewisser Weise dynamisch, da fortwährend Teilchen zwischen den Phasen ausgetauscht werden können. Abbildung 5.4 zeigt exemplarisch die Trajektorien dreier verschiedener Teilchen während einer Zeitspanne von 1,5 ns im

5. Struktur und Dynamik einfacher Flüssig-flüssig-Phasengrenzen

System mit der niedrigsten Temperatur ($T = 100$ K). Man erkennt lang gezogene Bahnlinien, von denen einige den Phasengrenzbereich sogar passieren. Die Untersuchung von Teilchentrajektorien stellt sicher, dass das System nicht in einem metastabilen Zustand eingefroren ist.

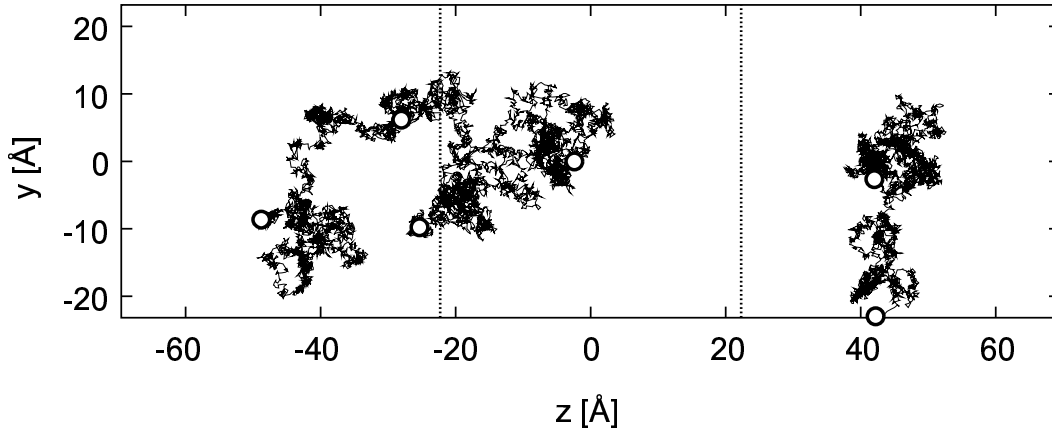


Abbildung 5.4: Trajektorien dreier verschiedener Teilchen im Phasengrenzsystem bei $T = 100$ K während einer Zeitspanne von 1,5 ns. Anfangs- und Endpunkte sind mit einem Kreis markiert. Die Positionen der Phasengrenzen sind in Form gepunkteter Linien gekennzeichnet.

Mit Hilfe zusätzlicher Testläufe wurde überprüft, ob das System während der Äquilibration tatsächlich das Phasengleichgewicht erreicht hat. In einer ersten Testsimulation wurde dazu die Produktionsphase des Systems mit der niedrigsten Temperatur ($T = 100$ K), in dem sich die Äquilibration am langsamsten vollzieht, sukzessive auf eine Länge von 7,5 ns ($1,5 \cdot 10^6$ Zeitschritte) ausgedehnt. In einem Vergleich der aufgenommenen Partialdichteprofile $\rho_{Ar1}(z)$ und $\rho_{Ar2}(z)$ konnte jedoch weder eine Veränderung der Phasenzusammensetzungen noch eine Verschiebung der Konzentrationsprofile nachgewiesen werden.

In einem weiteren Testlauf wurde das Phasengrenzsystem bei $T = 100$ K instantan auf $T = 138$ K aufgeheizt. Die Partialdichteprofile wurden zu Beginn und anschließend

nach unregelmäßigen Zeitabständen aus dem Simulationslauf herausgeschrieben. Auf diese Weise erhält man die in Abbildung 5.5 dargestellten Verläufe, wobei die durchgezogenen Linien die Startprofile bei $T = 100\text{ K}$ bzw. die Zielprofile bei $T = 138\text{ K}$ kennzeichnen. Die ersten Partialdichteprofile nach $1,25\text{ ns}$ weichen aufgrund der relativ schnellen Volumenexpansion im NPT -Ensemble sehr stark von den Startprofilen ab. Danach ist lediglich eine graduelle Annäherung an die Zielprofile zu verzeichnen, da nur noch langsame Stofftransportprozesse die Profile verändern können. Die gezielte Einstellung eines Nichtgleichgewichts und die Simulation in Richtung Gleichgewicht gibt Aufschluss darüber, wie schnell das System äquilibriert. In Abbildung 5.5 ist deutlich zu erkennen, dass sich nach jeweils 1 ns Simulationszeit unterscheidbare Partialdichteprofile einstellen. Da in der ersten Testsimulation selbst nach $7,5\text{ ns}$ keine nennenswerten Veränderungen der Partialdichteprofile entdeckt werden konnten, darf man schlussfolgern, dass eine Äquilibrierungszeit von $1,5\text{ ns}$ ausreichend ist.

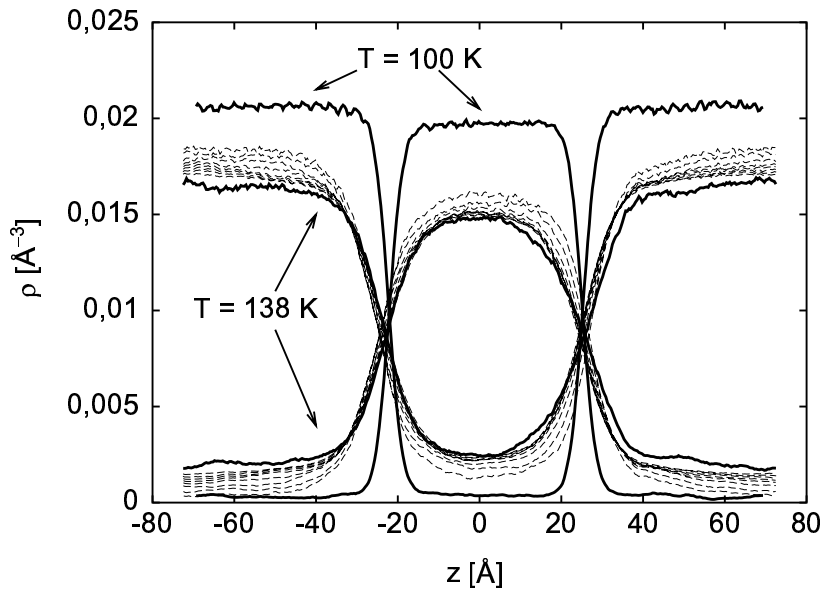


Abbildung 5.5: Partialdichteprofile des Phasengrenzsystems, das von $T = 100$ K instantan auf $T = 138$ K aufgeheizt wird. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die Startprofile bei $T = 100$ K und die Zielprofile bei $T = 138$ K. Die gestrichelten Verläufe, die die Partialdichteprofile nach 1,25 ns, 2,25 ns, 3,75 ns, 5 ns, 6,25 ns, 7,5 ns, 8,75 ns und 10 ns darstellen, nähern sich graduell dem Zielprofil bei $T = 138$ K.

5.3 Ergebnisse zu strukturellen Eigenschaften

5.3.1 Phasengleichgewichte

Nach der Äquilibrierungs- und der Produktionsphase stellen sich im Vergleich zur Startzusammensetzung leicht veränderte, simulationsspezifische Phasengleichgewichte ein. Tabelle 5.3 zeigt die aus Molekulardynamiksimulationen gewonnenen Molanteile der gelösten Komponente sowie die Partialdichten ρ_{Ar1} und ρ_{Ar2} in beiden Phasen. Die Daten wurden durch eine Anpassung der Funktion [12, 65]

$$\rho(z) = \frac{1}{2}(\rho_1 + \rho_2) - \frac{1}{2}(\rho_1 - \rho_2) \cdot \tanh\left(\frac{2(z - z_{\text{GF}})}{w}\right) \quad (5.1)$$

an die berechneten Partialdichteprofile ermittelt. z bezeichnet die Koordinate senkrecht zur Grenzfläche, ρ_1 und ρ_2 sind die Partialdichten der Bulkphasen, z_{GF} entspricht der Lage der Grenzfläche bzw. der Gibbs'schen Trennebene. w kann als Maß für die Dicke des Phasengrenzbereichs interpretiert werden (vgl. Abschnitt 5.3.4). Durch die Auswertung der leicht voneinander abweichenden Phasengleichgewichte in der linken und rechten Hälfte der Simulationsbox können die Unsicherheiten der Partialdichten auf etwa 4 % und die der Molanteile auf $\Delta x \approx 0,0043$ abgeschätzt werden.

In Abbildung 5.6 werden die aus Molekulardynamiksimulationen und Dichte-Funktional-Rechnungen ermittelten Phasengleichgewichte gegenübergestellt. Man erkennt, dass die molekulardynamisch berechneten Molanteile x_{Ar1} in der Ar2-Phase (linke Binodalkurven) über den Dichte-Funktional-Resultaten liegen. Hingegen stimmen die Molanteile x_{Ar1} in der Ar1-Phase (rechte Binodalkurven) außer bei der höchsten Temperatur innerhalb der angegebenen Unsicherheiten überein. Beide Berechnungsmethoden geben das asymmetrische Lösungsverhalten der Komponenten wieder. Im Vergleich zur Dichte-Funktional-Methode liefern Molekulardynamiksimulationen jedoch höhere Löslichkeiten und etwa 10 % größere Gesamtdichten $\rho_{\text{ges}} = \rho_{\text{Ar1}} + \rho_{\text{Ar2}}$.

5. Struktur und Dynamik einfacher Flüssig-flüssig-Phasengrenzen

T	x_{Ar1}	x_{Ar2}	ρ_{Ar1}	ρ_{Ar2}	ρ_{Ar1}	ρ_{Ar2}
	Ar2-reiche	Ar1-reiche	Ar2-reiche	Ar2-reiche	Ar1-reiche	Ar1-reiche
	Phase	Phase	Phase	Phase	Phase	Phase
[K]	[-]	[-]	[Å ⁻³]	[Å ⁻³]	[Å ⁻³]	[Å ⁻³]
100	0,015	0,013	0,000313	0,0206	0,0198	0,000256
108	0,022	0,027	0,000441	0,0200	0,0190	0,000525
116	0,035	0,041	0,000695	0,0193	0,0183	0,000786
126	0,062	0,070	0,001199	0,0182	0,0170	0,00129
132	0,086	0,099	0,001626	0,0173	0,0160	0,00177
138	0,108	0,142	0,001995	0,0165	0,0148	0,00244

Tabelle 5.3: Phasengleichgewichtsdaten aus Molekulardynamiksimulationen. Molanteile der gelösten Komponenten x_{Ar1} , x_{Ar2} und Partialdichten ρ_{Ar1} , ρ_{Ar2} für die Ar1- und die Ar2-reiche Phase. Die Unsicherheiten betragen im Falle der Molanteile $\Delta x \approx 0,0043$ und liegen für die Partialdichten bei etwa 4 %.

Abbildung 5.6 zeigt des Weiteren den kritischen Punkt (KP) bei $T_c \approx 158 \text{ K}$ und $x_{\text{Ar1}} \approx 0,32$, der aus Dichte-Funktional-Rechnungen abgeschätzt wurde. Molekulardynamische Simulationen von Flüssig-flüssig- oder Flüssig-Dampf-Systemen knapp unterhalb des kritischen Punktes sind aufgrund des weit ausgedehnten Phasengrenzbereichs kaum durchführbar. Reflexionsmessungen haben ergeben, dass das Flüssig-Dampf-Übergangsgebiet eines Cyclohexan-Methanol-Gemisches 1 K unterhalb der kritischen Temperatur bereits 320 Å breit ist. Bei $0,4 \text{ K}$ unterhalb der kritischen Temperatur wächst es sogar auf etwa 600 Å an [12, 65, 147]. Zusätzlich müssen noch die an den Übergangsbereich angrenzenden Bulkphasen in der Simulation berücksichtigt werden. Die Abbildung eines solchen Phasengrenzsystems in molekularen Simulationen erfordert daher extrem große Teilchenzahlen und einen nicht mehr zu bewältigenden Rechenaufwand.

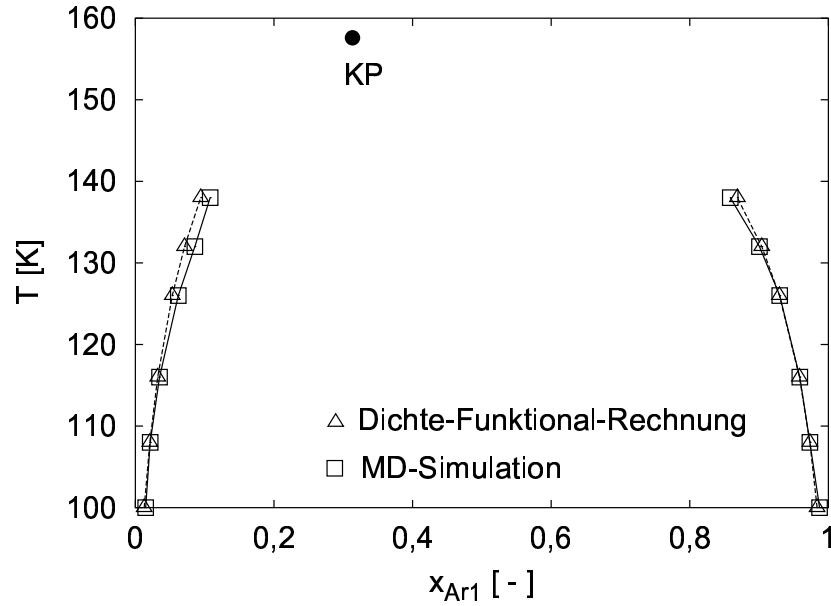


Abbildung 5.6: T - x_{ArI} -Diagramm mit Gleichgewichtsdaten aus Molekulardynamiksimulationen und Dichte-Funktional-Rechnungen [142]. Der kritische Punkt (KP) wurde mittels Dichte-Funktional-Rechnungen [142] auf $T_c \approx 158$ K und $x_{ArI} \approx 0,32$ geschätzt.

Überkritische Fluide hingegen, die besonders in der Verfahrenstechnik als Lösungs- und Reaktionsmedien von großem Interesse sind, können molekulardynamisch untersucht werden [67, 93, 94]. Allerdings können auch hier keine Zustände in unmittelbarer Nähe des kritischen Punkts simuliert werden, da die weit reichenden Dichtefluktuationen in der kleinen Simulationsbox nicht mehr abbildbar sind. Es ist daher notwendig, die Untersuchungen in ausreichender Entfernung vom kritischen Punkt durchzuführen. Bereits durch leichte Abweichungen vom kritischen Punkt lassen sich aber überkritische Systeme erzeugen, deren Dichtefluktuationen in der Simulation behandelt werden können. Ein weiteres Problem bei der molekulardynamischen Behandlung überkritischer Fluide betrifft die Frage nach der Beschreibung der Wechselwirkungen. Effektive Paarpotentiale, die für die Beschreibung dichter Flüssigkeiten bei Umgebungstemperatur eingesetzt werden, gelten nicht mehr für die viel weniger dichten überkritischen

Fluide.

5.3.2 Partialdichteprofile und Phasengrenzstrukturen

Die Partialdichteprofile $\rho_{\text{Ar1}}(z)$ und $\rho_{\text{Ar2}}(z)$ werden während der Produktionsphase ermittelt. Dazu wird die Simulationsbox entlang der z -Koordinate in 360 Scheiben der Breite $\Delta z \approx 0,4 \text{ \AA}$ unterteilt, in denen bei jedem Zeitschritt die Teilchen der beiden Spezies ausgezählt werden. Abbildung 5.7 zeigt in gleicher Weise wie Abbildung 5.5 die aus den Produktionsläufen ermittelten Partialdichteprofilen – aus Symmetriegründen nur zur Hälfte dargestellt. Man findet die Profile für die Temperaturen $T = 100 \text{ K}$, $T = 116 \text{ K}$ und $T = 132 \text{ K}$ auf der linken, diejenigen für $T = 108 \text{ K}$, $T = 126 \text{ K}$ und $T = 138 \text{ K}$ auf der rechten Seite des Diagramms. In den äußeren, Ar2-reichen Phasen verläuft $\rho_{\text{Ar2}}(z)$ annähernd konstant und sinkt im Phasengrenzbereich kontinuierlich auf das Niveau in der Ar1-reichen Phase ab. Die $\rho_{\text{Ar1}}(z)$ -Profile verlaufen umgekehrt und zeigen ein hohes Plateau in der Ar1-reichen Phase. Die Partialdichteprofile weisen aufgrund der Volumenausdehnung im NPT -Ensemble unterschiedliche Längen auf. Die Länge der Box bzw. die Länge der Profile steigt von $L_z = 138,7 \text{ \AA}$ bei $T = 100 \text{ K}$ bis auf $L_z = 145,0 \text{ \AA}$ bei $T = 138 \text{ K}$. Mit Hilfe systematischer Testsimulationen im NVT -Ensemble wurde der Nachweis erbracht, dass die Volumenfluktuationen während der NPT -Simulationen keinen Einfluss auf die Profilformen ausüben, sie insbesondere nicht verbreitern. In Abbildung 5.7 ist weiterhin zu erkennen, dass sich der Phasengrenzbereich mit zunehmender Temperatur ausweitet (siehe dazu Abschnitt 5.3.4).

Besonders an den Partialdichteprofilen der niedrigsten Temperatur ($T = 100 \text{ K}$) fallen oszillatorische Strukturen mit einer Periodizität von σ auf, die auf Schichtungsvorgänge in der Flüssigkeit zurückzuführen sind. Die Teilchen ordnen sich dabei teilweise untereinander an und bilden eine Schicht. Da das System bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ nahe am Tripelpunkt liegt, musste zum einen untersucht werden, ob

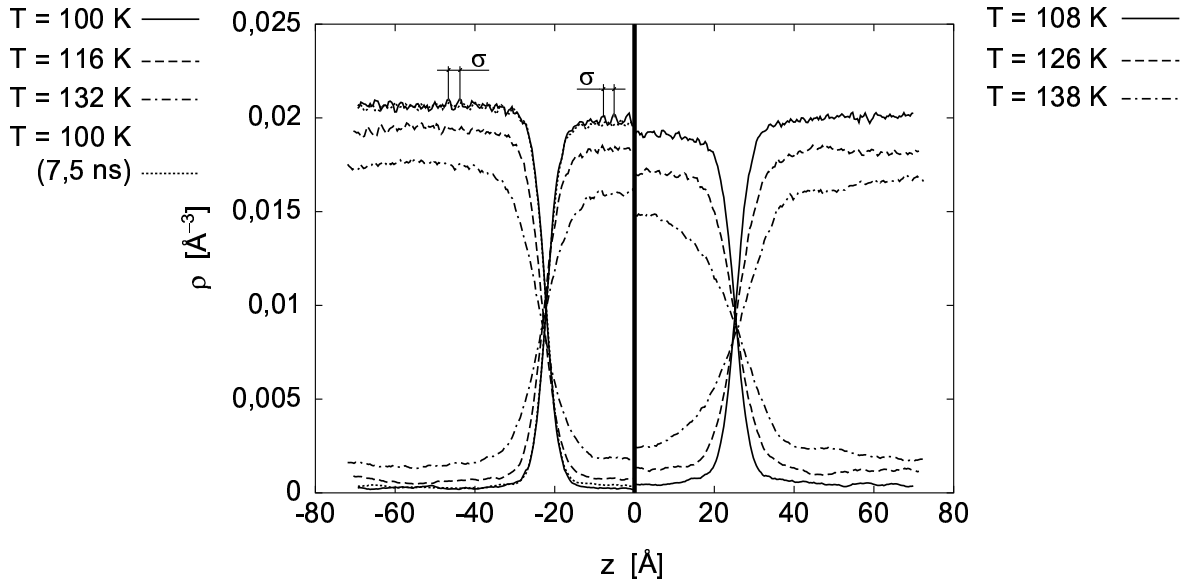


Abbildung 5.7: Halbe Partialdichteprofile $\rho_{\text{Ar1}}(z)$ und $\rho_{\text{Ar2}}(z)$ für alle sechs Temperaturen. *Linke Hälfte:* $T = 100$ K, $T = 116$ K und $T = 132$ K, zusätzlich: $T = 100$ K für einen erweiterten Produktionslauf über 7,5 ns. *Rechte Hälfte:* $T = 108$ K, $T = 126$ K und $T = 138$ K.

sich innerhalb der Äquilibrierungsphase tatsächlich das Gleichgewicht eingestellt hatte, und zum anderen, ob sich das System in einem metastabilen Zustand befand.

In einer erweiterten Testsimulation bis 7,5 ns ($1,5 \cdot 10^6$ Zeitschritte) wurde überprüft, ob das System tatsächlich im Gleichgewicht vorliegt. Das daraus ermittelte Profil (gepunkteter Verlauf in Abbildung 5.7) stimmt innerhalb der statistischen Fluktuationen mit dem ursprünglichen Profil überein, was auf ein äquilibriertes System hinweist. Es konnte weiterhin festgestellt werden, dass die Oszillationen zwar leicht geglättet, aber nicht vollständig entfernt werden konnten. Dies trifft insbesondere für das $\rho_{\text{Ar2}}(z)$ -Profil der Ar2-reichen Phase zu, in der stärkere attraktive Wechselwirkungen vorliegen als in der Ar1-reichen Phase.

Aus Untersuchungen von Keimbildungsvorgängen [81] und amorphen Lennard-Jones-

5. Struktur und Dynamik einfacher Flüssig-flüssig-Phasengrenzen

Systemen [100] ist bekannt, dass sich Kristallisationsprozesse nur unzureichend in molekulardynamischen Simulationen abbilden lassen. Phasenübergänge erster Ordnung weisen in Molekulardynamiksimulationen starke Hystereseerscheinungen auf, die den Umwandlungspunkt nennenswert vom Gleichgewichtspunkt weg schieben. Dieses Phänomen kann thermodynamisch mit einer Barriere der Freien Energie begründet werden, die unterschiedliche Phasen voneinander trennt und sich im einfachsten Fall über die Grenzflächenspannung beschreiben lässt. In vielen Fällen liefert die Simulation aus diesem Grund anstatt fester Kristallstrukturen unterkühlte Flüssigkeiten oder amorphe Phasen. Die Bildung einer amorphen Glasstruktur konnte mit Hilfe der ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten ausgeschlossen werden. Für die Spezies Ar2 in der Ar2-Phase wurde ein Diffusionskoeffizient von $D_s = 0,85 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ gefunden, für Ar1 in der Ar1-Phase ist $D_s = 1,57 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Beide Werte liegen in der für Flüssigkeiten typischen Größenordnung.

5.3.3 Grenzflächenspannungen

Zur molekulardynamischen Berechnung der Grenzflächenspannung stehen – abgesehen von wenigen Sonderverfahren [90, 109] – im Wesentlichen zwei Methoden zur Verfügung. Die *Virialroute* geht von der thermodynamischen Definition der Grenzflächenspannung aus und leitet eine Beziehung zu den intermolekularen Kräften zwischen den Teilchen her [46, 106]. Die *mechanische Route* deutet die Grenzflächenspannung mechanisch über die Arbeit, die eine isochore Deformation der Grenzfläche erfordert [104, 135]. Beide Verfahren werden in Anhang D ausführlich erläutert.

Die Ergebnisse beider Methoden sind gemeinsam in Abbildung 5.8 dargestellt. Die mittels der Virialmethode berechneten Werte resultieren aus einer gewichteten Mittelung zweier unabhängiger *NVT*-Simulationen. 50000 Konfigurationen aus einem 500 ps langen Lauf wurden mit 15000 Konfigurationen aus einer Simulation über 1500 ps ge-

mittelt. Die Fehlerbalken wurden mit Hilfe der Blockmittelwertmethode bestimmt [18, 38]. Bei der mechanischen Route wurden 5000 Konfigurationen aus einem 1500 ps-Lauf

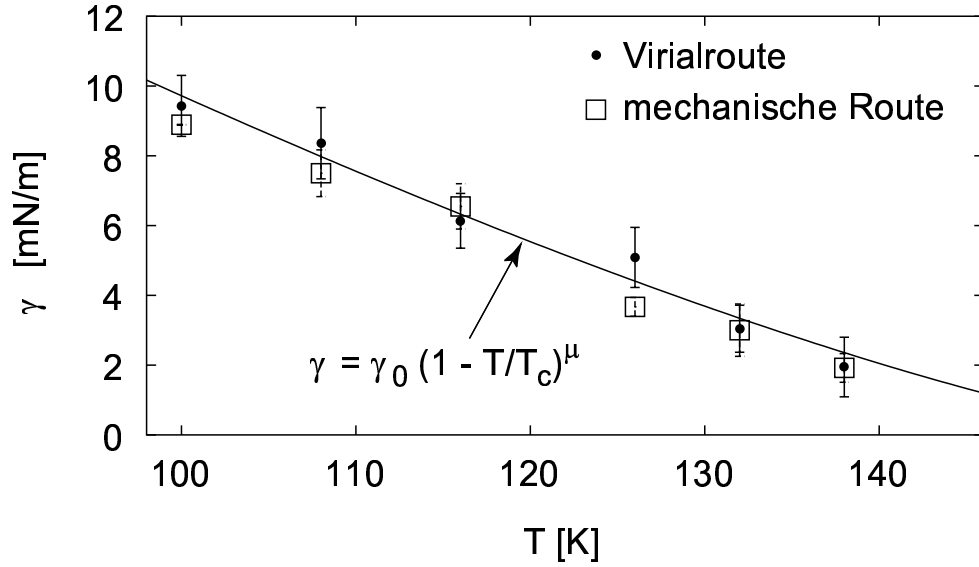


Abbildung 5.8: Grenzflächenspannungen über die Virialroute entsprechend Gleichung D.14 in Anhang D (Fehlerbalken —) und die mechanische Route gemäß Gleichung D.20 in Anhang D (Fehlerbalken ---). Die durchgezogene Linie entspricht der an die Daten der Virialmethode angepasste Funktion in Gleichung 5.2 mit der Amplitude $\gamma_0 = 36,56 \text{ mN/m}$ und dem kritischen Exponenten $\mu = 1,32$.

ausgewertet. Die statistische Unsicherheit wurde bei dieser Methode aus den unterschiedlichen Werten der Grenzflächenspannungen zwischen linker und rechter Phasengrenze abgeschätzt. Die Werte beider Methoden stimmen bis auf einen Fall innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Nach der van-der-Waals-Theorie [106] kann die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung über die Gleichung

$$\gamma(T) = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\mu \quad (5.2)$$

beschrieben werden. Durch Anpassung der Gleichung 5.2 an die Daten der Virialmethode erhält man unter Verwendung von $T_c = 158 \text{ K}$ die Amplitude $\gamma_0 = 36,56 \text{ mN/m}$ und den kritischen Exponenten $\mu = 1,32$. Verglichen mit dem experimentell ermittelten Wert von $\mu \approx 1,26$ [106] liegt die Abweichung bei lediglich 5 %. In Anbetracht der Systemgröße und des untersuchten Temperaturintervalls ist das Ergebnis zufriedenstellend.

5.3.4 Phasengrenzdicken

Zur analytischen Beschreibung der mikroskopischen Struktur flüssiger Grenzflächen sowie zur Bestimmung der Phasengrenzdicke w werden in der Literatur verschiedene Ansätze vorgeschlagen [10, 12, 58, 114, 147]. Dabei herrscht noch große Uneinigkeit darüber, wie die Ausdehnung des Phasengrenzbereichs zu bemessen sei und über welche theoretischen Modelle die Phasengrenzdicke w überhaupt beschrieben werden könnte [20, 65, 84, 128]. Ein sinnvolles Maß für die Phasengrenzdicke w ist durch die folgende Gleichung gegeben [106]:

$$w = -(\rho_1 - \rho_2) \left(\frac{d\rho(z)}{dz} \right) \bigg|_{z=z_{\text{GF}}}^{-1}. \quad (5.3)$$

Man erhält exakt die in Gleichung 5.3 definierte Phasengrenzdicke w , wenn die in Gleichung 5.1 eingeführte Funktion $\rho(z)$ über ihre Parameter ρ_1 , ρ_2 , z_{GF} und w an die simulierten Partialdichteprofile angepasst wird. Die aus den Anpassungen ermittelten Phasengrenzdicken w sind in Abbildung 5.9 graphisch dargestellt. Die Werte steigen von $w = 6,9 \text{ \AA}$ ($\approx 2 \sigma$) bei $T = 100 \text{ K}$ auf $w = 19 \text{ \AA}$ ($\approx 5,4 \sigma$) bei $T = 138 \text{ K}$ und entsprechen dem Bild eines ausgedehnten, mehrere Molekülschichten umfassenden Phasengrenzbereichs. Die angegebenen Fehlerbalken wurden aus den unterschiedlichen Phasengrenzdicken zwischen linker und rechter Phasengrenze ermittelt.

Die Ausdehnung des Phasengrenzbereichs w kann auf zwei unterschiedliche Fluktuationsphänomene im System zurückgeführt werden. Man geht davon aus, dass Dichtefluktuationen im System zurückgeführt werden. Man geht davon aus, dass Dichtefluktuationen im System zurückgeführt werden.

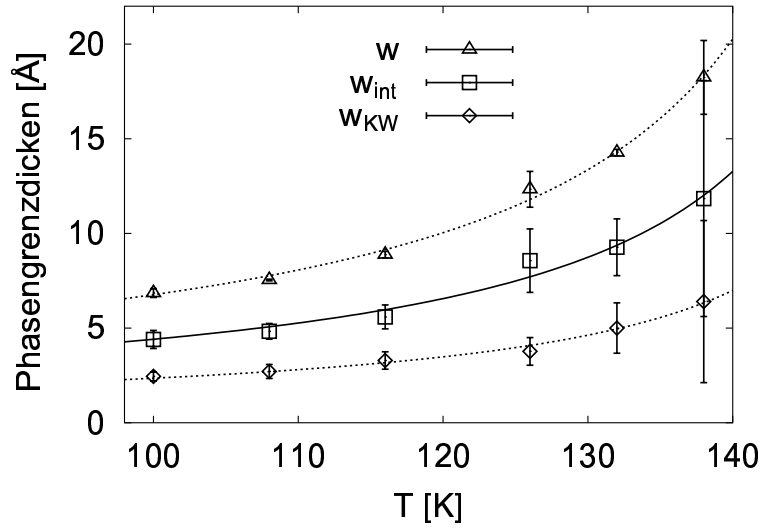


Abbildung 5.9: Phasengrenzdicke w ($= w_{\text{KW}} + w_{\text{int}}$) aus Anpassungen des Tangenshyperbolicus-Profiles in Gleichung 5.1 an die simulierten Partialdichteprofile, Anteile w_{KW} infolge von Kapillarwellen und intrinsische Phasengrenzdicke w_{int} als Funktion der Temperatur.

tefluktuationen in den Bulkphasen ein intrinsisches Phasengrenzprofil der Dicke w_{int} hervorrufen, das zusätzlich von thermischen Fluktuationen an der Grenzfläche überlagert und um den Betrag w_{KW} aufgeweitet wird [35]:

$$w = w_{\text{int}} + w_{\text{KW}} . \quad (5.4)$$

Abbildung 5.10 stellt diese Überlagerung schematisch dar. Bevor die in Abbildung 5.9 dargestellte Aufteilung der Phasengrenzdicke in einen intrinsischen und einen Kapillarwellenanteil diskutiert wird, sollen beide Fluktuationsphänomene zunächst näher beschrieben werden.

Bulkfluktuationen Der erste Beitrag zur Ausdehnung, w_{int} , resultiert aus den Dichtefluktuationen in den Bulkphasen, die unter anderem für die Temperaturabhängigkeit der Dichte verantwortlich zeichnen. Sie stören die ursprünglich zweidimensional ge-

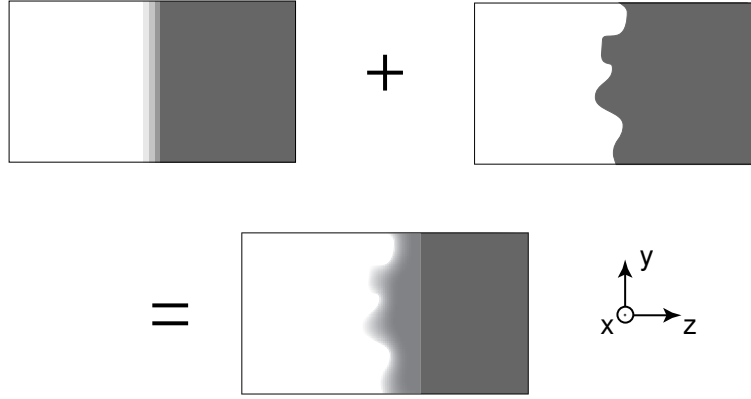


Abbildung 5.10: Ausweitung des Phasengrenzbereichs durch die Überlagerung von Dichtefluktuationen und Kapillarwellen: Die Dichtefluktuationen in den Bulkphasen verursachen einen diffusen bzw. intrinsischen Phasengrenzbereich der Dicke w_{int} (*links*), der von Kapillarwellen an der Grenzfläche (*rechts*) aufgeraut und um einen Betrag w_{KW} zusätzlich ausgedehnt wird. Gemessene Phasengrenzdicken w setzen sich aus beiden Anteilen zusammen (*Mitte*).

dachte Grenzfläche, „verschmieren“ sie und sorgen auf diese Weise für ein kontinuierlich verlaufendes Dichteprofil. Die Stärke der Dichtefluktuationen wird über die Korrelationslänge ξ bemessen. ξ ist ein Längenmaß, das ausdrückt, bis zu welchem Abstand zwei Punkte im Raum in hohem Maße miteinander korreliert sind [106]. ξ liegt weit entfernt vom kritischen Punkt in der Größenordnung weniger Ångström. Mit zunehmender Temperatur steigt die Korrelationslänge aber schnell an und erreicht in der Nähe des kritischen Punkts Werte von mehreren hundert bis tausend Ångström [120]. Die Temperaturabhängigkeit der Korrelationslänge wird über das universelle Potenzgesetz [53]

$$\xi = \xi_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\nu} \quad (5.5)$$

beschrieben, in dem ξ_0 einen Vorfaktor und ν den kritischen Exponenten bezeichnen. Für Systeme in der Nähe des kritischen Punkts wird ein experimenteller Wert von $\nu \approx 0,63$ angegeben [106]. Wenn Dichtefluktuationen für die intrinsische Phasengrenzdicke verantwortlich sind, dann sollte die Temperaturabhängigkeit der Phasengrenzdicke ebenfalls dem Potenzgesetz mit dem kritischen Exponenten ν folgen:

$$w_{\text{int}}(T) = w_{\text{int},0} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-\nu}. \quad (5.6)$$

$w_{\text{int},0}$ bezeichnet darin einen Vorfaktor.

Kapillarwellen Das intrinsische Dichteprofil infolge der Bulkfluktuationen wird von Kapillarwellen an der Grenzfläche zusätzlich um den Betrag w_{KW} aufgeweitet. Ursache der Kapillarwellen sind thermische Fluktuationen an der Phasengrenze, die die Grenzfläche verformen und gegen die Grenzflächenspannung Verformungsarbeit leisten. Geht man von einer infinitesimal dünnen, zweidimensionalen Grenzfläche in der x - y -Ebene aus, dann kann die Auslenkung in z -Richtung durch die Variable $\zeta(x, y)$ beschrieben werden. Die Auslenkungen $\zeta(x, y)$ setzen sich aus einer Überlagerung verschieden langer Kapillarwellen zusammen und sind um die Nulllage $\langle \zeta \rangle = 0$ gaussverteilt. Die Kapillarwellentheorie [20] wird ausführlicher in Anhang E vorgestellt. An dieser Stelle genügt die daraus abgeleitete Gleichung für die Aufweitung w_{KW} des intrinsischen Profils:

$$w_{\text{KW}} = \langle \zeta^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \left(\frac{L_{\parallel}}{\sigma} \right) \right)^{1/2}. \quad (5.7)$$

In Gleichung 5.7 bezeichnet γ die Grenzflächenspannung, L_{\parallel} die Länge des betrachteten Grenzflächenausschnitts und σ den Teilchendurchmesser.

Unter Verwendung der Grenzflächenspannungen aus Abschnitt 5.3.3 kann mittels Gleichung 5.7 die Aufweitung des intrinsischen Profils infolge der Kapillarwellen, w_{KW} , berechnet werden. Für den hier betrachteten Temperaturbereich werden Werte zwi-

5. Struktur und Dynamik einfacher Flüssig-flüssig-Phasengrenzen

schen $w_{\text{KW}} = 2,5 \text{ \AA}$ ($0,7 \sigma$) und $w_{\text{KW}} = 7,6 \text{ \AA}$ ($2,2 \sigma$) ermittelt¹. Der Verlauf im gesamten Temperaturbereich ist in Abbildung 5.9 dargestellt. Die Kapillarwellen tragen somit mit mehr als einem Drittel zur gesamten Phasengrenzdicke w bei. Aus Kenntnis der Gesamtdicke w und der Aufweitung w_{KW} lässt sich auf die intrinsische Phasengrenzdicke w_{int} schließen. Der Temperaturverlauf der intrinsischen Dicke ist ebenfalls in Abbildung 5.9 zu finden. Die Werte liegen zwischen $w_{\text{int}} = 4,4 \text{ \AA}$ ($1,3 \sigma$) und $w_{\text{int}} = 11,4 \text{ \AA}$ ($3,3 \sigma$).

Eine Anpassung von Gleichung 5.6 an die intrinsischen Phasengrenzdicken w_{int} liefert mit einer kritischen Temperatur von $T_c \approx 158 \text{ K}$ einen kritischen Exponenten von $\nu = 0,93$. Die Abweichung vom experimentell ermittelten Wert $\nu \approx 0,63$ ist groß und kann damit begründet werden, dass Gleichung 5.5 streng genommen lediglich in der Nähe der kritischen Temperatur gültig ist [83]. Erfolgt die Anpassung des Potenzgesetzes aus Gleichung 5.6 jedoch lediglich an die Phasengrenzdicken der drei letzten Temperaturen $T = 126 \text{ K}$, $T = 132 \text{ K}$ und $T = 138 \text{ K}$, so ergibt sich ein Exponent von $\nu = 0,72$ mit einer relativen Abweichung von nur noch 14 %.

Bei der Betrachtung von Stofftransportübergängen durch fluide Grenzflächen ist zwischen gesamter Phasengrenzdicke w und intrinsischer Dicke w_{int} zu unterscheiden. Das von der einen in die andere Phase übertretende Molekül kann aufgrund seiner Längenskala nur die intrinsische Phasengrenzschicht „wahrnehmen“. Die langskaligen

¹Die hier ermittelten Werte werden qualitativ auch von anderen Arbeiten bestätigt, die Kapillarwellen an Flüssig-Dampf-Grenzflächen mittels molekulardynamischer Simulationen untersuchen [70, 139, 140]. Sides *et al.* [116] ermitteln in einem Flüssig-Dampf-System bestehend aus Lennard-Jones-Teilchen bei einer reduzierten Temperatur von $Tk_B/\epsilon = 0,9$ Phasengrenzdicken im Bereich von $w_{\text{KW}} = 1,4 \sigma$ bis $w_{\text{KW}} = 2,0 \sigma$. Sie erweitern schrittweise die Größe der Phasengrenze von $L_{\parallel} = 15,1 \sigma$ ($N = 14400$ Teilchen) auf $L_{\parallel} = 134,6 \sigma$ ($N = 1,24 \cdot 10^6$ Teilchen) und finden für drei verschiedene Temperaturen und bei Simulationszeiten von mehreren Nanosekunden eine logarithmische Abhängigkeit zwischen der Phasengrenzdicke w_{KW} und der Grenzflächenabmessung L_{\parallel} . Ihre Resultate bestätigen damit die Existenz von Kapillarwellen in molekulardynamischen Simulationen.

Aufrauungen infolge der Kapillarwellen haben auf den Stofftransport keinen Einfluss, da der Übergang des Moleküls an einem diskreten Punkt der Grenzfläche erfolgt. Diese Überlegungen sind für Stoffübergangstheorien wichtig, die ein detaillierteres Bild der Phasengrenze verwenden.

5.4 Ergebnisse zu dynamischen Eigenschaften

5.4.1 Vorgehen

Die dynamischen Eigenschaften der Phasengrenzsysteme wurden anhand des Selbstdiffusionskoeffizienten D_s untersucht. Ziel ist die Bestimmung der Beweglichkeiten der beiden Komponenten Ar1 und Ar2 sowohl in den Bulkphasen als auch in der Nähe der Grenzfläche, um ein detailliertes Bild vom dynamischen Verhalten der Teilchen zu gewinnen. Um grenzflächennahe Bereiche von Volumenphasen unterscheiden zu können, wird die Simulationsbox entsprechend Abbildung 5.11 in unterschiedlich große Abschnitte unterteilt. Die Segmente 1, 4 und 7 repräsentieren die Bulkphasen, die Segmente 2, 3, 5 und 6 umfassen die beiden Phasengrenzbereiche und werden im Folgenden als Grenzflächensegmente bezeichnet. Da sich die mittlere Position der Grenzfläche z_{GF} nur unwesentlich mit der Temperatur ändert (weniger als $1,5 \text{ \AA}$ im Temperaturbereich $100 \text{ K} \leq T \leq 138 \text{ K}$, vgl. Abbildung 5.7), wurde die Einteilung für alle sechs untersuchten Fälle beibehalten. Die Breite der Grenzflächensegmente wurde mit 10 \AA so gewählt, dass sie für alle Temperaturen mindestens die Hälfte des Partialdichtegradienten umfassen.

Eine separate, statistische Behandlung der einzelnen Segmente setzt streng genommen voraus, dass sich jedes Teilsystem der Simulation im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Für die Grenzflächensegmente, deren Zusammensetzung nicht der Gleichgewichtszusammensetzung bei der vorliegenden Temperatur entspricht, trifft diese Bedingung allerdings nicht zu. Da die Verweilzeit eines Teilchens in einem Grenzflächensegment jedoch viel größer ist als die charakteristische Zeit für die hier vorliegenden Selbstdiffusionsprozesse, können die Grenzflächensegmente als Systeme im Quasi-Gleichgewicht betrachtet werden. Bezüglich eines Diffusionsprozesses befinden sich die Grenzflächensegmente im Gleichgewicht! Die Gültigkeit dieser Annahme wird

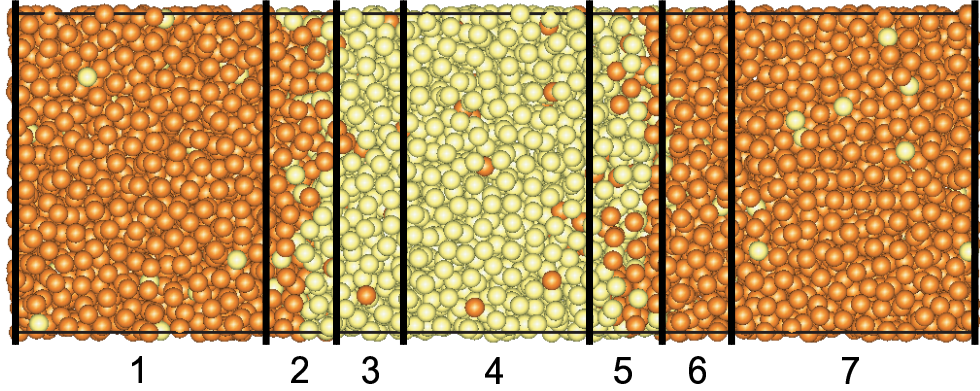


Abbildung 5.11: Einteilung der Simulationsbox in die Bulkphasensegmente 1, 4, 7 und die Grenzflächensegmente 2, 3, 5 und 6.

mit Hilfe von Testrechnungen begründet, die weiter unten vorgestellt werden.

Die Berechnung der Selbstdiffusionskoeffizienten D_s erfolgt nach der Green-Kubo-Methode über die Auswertung der zeitlichen Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion (vgl. Kapitel 4.3). Die Diffusionskoeffizienten werden getrennt in jedem der sieben Segmente für beide Spezies Ar1 und Ar2 nach der folgenden Beziehung bestimmt:

$$D_s^{(k)} = \frac{1}{3N_k} \int_0^\infty \sum_{i=1}^{N_k} \langle \vec{v}_i(t) \cdot \vec{v}_i(0) \rangle dt \quad \text{mit} \quad k = \text{Ar1}, \text{Ar2} . \quad (5.8)$$

Zur Bestimmung der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen stehen $L = 5000$ Konfigurationen zur Verfügung, zwischen denen jeweils ein zeitlicher Abstand von $\Delta t_K = 0,01$ ps besteht. Die Auswertung erfolgt standardmäßig über eine Korrelationslänge von $t_K = 5,39$ ps (t_{L_K-1} in Abschnitt B) oder entsprechend über eine Anzahl von $L_K = 540$ Konfigurationen. Die Anzahl der Ursprungszeitpunkte für die Mittelwertbildung beläuft sich somit auf $M_U = L - L_K + 1 = 4461$. Die Geschwindigkeitsdaten wurden im NPT -Ensemble unter den in Abschnitt 5.2.2 aufgeführten Bedingungen erzeugt. Um sicherzustellen, dass der eingesetzte Thermo- und Barostat keinen verzerrenden Einfluss auf die Geschwindigkeitsfluktuationen haben, wurden Testsimulationen unter NVE -Bedingungen durchgeführt. Beide Ensembles liefern innerhalb der

5. Struktur und Dynamik einfacher Flüssig-flüssig-Phasengrenzen

statistischen Schwankungen identische Selbstdiffusionskoeffizienten. Der für die Berechnung der Korrelationsfunktionen eingesetzte Algorithmus ist in Abschnitt B eingehend erläutert. Parallel zum Green-Kubo-Formalismus wurden die Selbstdiffusionskoeffizienten nach der Einstein-Methode über die Auswertung der mittleren quadratischen Versetzungen ermittelt. Da die daraus gewonnenen Ergebnisse mit denen der Green-Kubo-Methode nahezu identisch sind, beschränken wir uns im Folgenden lediglich auf die Darstellung der Werte aus Korrelationsfunktionen.

In Gleichung 5.8 werden die Geschwindigkeiten aller Ar1- bzw. Ar2-Teilchen innerhalb eines Segments ausgewertet. Da sich die Zusammensetzung der Segmente mit der Temperatur verändert, variiert auch die zur Verfügung stehende Zahl der Geschwindigkeitswerte. Die statistische Sicherheit der ermittelten Korrelationsfunktionen hängt somit von der Temperatur ab. Insbesondere bei der niedrigsten Temperatur $T = 100$ K befinden sich in der Ar1-reichen Phase lediglich etwa 10 Ar2-Teilchen, die beiden äußeren Ar2-reichen Phasen beinhalten bei dieser Temperatur ungefähr jeweils 30 Ar1-Teilchen.

Die Zuweisung der Teilchen zu den einzelnen Segmenten richtet sich nach der Teilchenposition zum Ursprungszeitpunkt t_0 . Während der Korrelationszeit t_K bleibt die Zuweisung zunächst bestehen und wird erst beim Übergang zum nächsten Ursprungszeitpunkt aktualisiert. Um die Gültigkeit des hier gewählten Ansatzes zu überprüfen, muss daher sichergestellt werden, dass es im Laufe der Korrelationszeit t_K zu keinem übermäßigen Teilchenaustausch zwischen den Segmenten kommt. Insbesondere muss ausgeschlossen werden, dass grenzflächennahe Teilchen in die Bulkphasen abwandern und umgekehrt Bulkteilchen an die Grenzfläche gelangen. Wäre dies der Fall, repräsentierte die berechnete Korrelationsfunktion nicht die Dynamik im entsprechenden Segment. Es käme zu einer Vermischung der Teilchenbeweglichkeiten in Bulk und Grenzflächennähe.

In einem ersten Test wurden daher die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen für drei unterschiedliche Korrelationslängen t_K berechnet. Die für $t_K = 2,39$ ps, $3,59$ ps und $5,39$ ps ermittelten Selbstdiffusionskoeffizienten stimmten jedoch alle innerhalb der statistischen Schwankungen überein. Des Weiteren wurde die maximale Strecke untersucht, die ein Teilchen senkrecht zur Grenzfläche zurücklegen kann. Zusätzlich sollte die Höhe des Teilchenaustauschs zwischen benachbarten Segmenten eingeschätzt werden. Mit Hilfe der Beziehung [5]

$$\langle z^2 \rangle^{1/2} = (2 D_s t)^{1/2} \quad (5.9)$$

lässt sich die normal zur Grenzfläche zurückgelegte Entfernung bestimmen. Für den größtmöglichen Selbstdiffusionskoeffizienten wird der Wert $D_s = 5,09 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ eingesetzt, der die Beweglichkeit von Ar1 in seiner eigenen Phase bei $T = 138 \text{ K}$ bemisst. Mit der größten verwendeten Korrelationszeit $t_K = 5,39$ ps ergibt sich eine zurückgelegte Distanz von lediglich $\langle z^2 \rangle^{1/2} = 2,3 \text{ Å}$. Die Bewegung eines Teilchens senkrecht zur Grenzfläche beträgt im ungünstigsten Fall somit nur 66 % des Teilchendurchmessers. Ein Teilchen, das sich zu Beginn der Korrelation in der Nähe der Grenzfläche befindet, wird auch am Ende der Korrelation nach $t_K = 5,39$ ps in Grenzflächennähe sein. Es kann in dieser Zeit insbesondere nicht tief in die Bulkphase abwandern.

Die aus Gleichung 5.9 berechnete Distanz wird ebenfalls durch die mittlere quadratische Versetzung aus dem Einstein-Verfahren wiedergegeben. Abbildung 5.12 zeigt zu diesem Zweck den zeitlichen Verlauf der z -Komponente der MSD-Funktion sowie den sich daraus ergebenden Verlauf des Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,z}$ für den oben besprochenen Fall. Nach $t_K = 5,39$ ps hat sich eine mittlere quadratische Versetzung von $\text{MSD}_z = 5,15 \text{ Å}^2$ eingestellt, aus der sich ein ähnlicher Wert für die zurückgelegte Distanz ergibt wie aus Gleichung 5.9.

In einer weiteren Untersuchung wurde festgestellt, dass sich die Anzahl beider Spezies in den einzelnen Segmenten auch über längere Zeit annähernd konstant verhält.

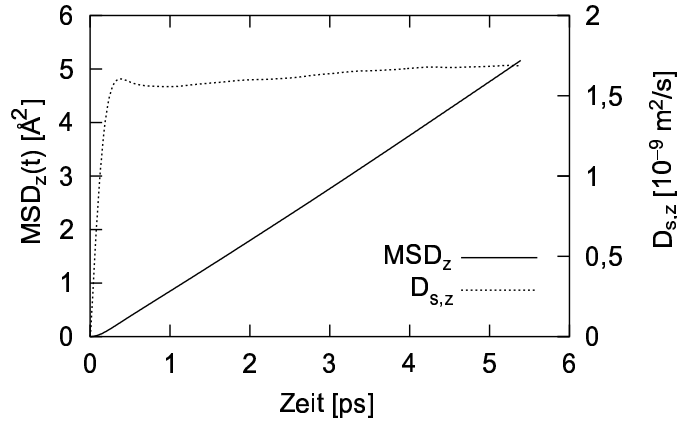


Abbildung 5.12: Zeitliche Verläufe der mittleren quadratischen Versetzung in z -Richtung $\text{MSD}_z(t)$ und des sich daraus ergebenden Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,z}$ für Ar1 in der Ar1-Phase bei $T = 138 \text{ K}$.

Abbildung 5.13 zeigt die Anzahl der Ar1- und Ar2-Teilchen aller sieben Segmente im Zeitraum bis 44,6 ps bei der höchsten Temperatur $T = 138 \text{ K}$, bei der die größte Teilchenbeweglichkeit zu erwarten ist. Die innerhalb der statistischen Schwankungen konstanten Verläufe in Abbildung 5.13 zeigen, dass sich das Flüssig-flüssig-System im Gleichgewicht befindet. Die Komponenten Ar1 und Ar2 sind entsprechend des Phasengleichgewichts in Abbildung 5.6 auf die beiden Phasen verteilt. Insbesondere sind keine systematischen Abweichungen der Teilchenanzahl vom Mittelwert auszumachen.

5.4.2 Einfluss der lokalen Zusammensetzung auf den Selbstdiffusionskoeffizienten

Die Beweglichkeit eines Teilchens wird von den Wechselwirkungen zu seinen Nachbarn bestimmt und ist damit abhängig von der lokalen Zusammensetzung seiner näheren Umgebung. Um die Mobilität der Teilchen in einem Zweikomponentengemisch zu beurteilen, ist es notwendig, die Selbstdiffusionskoeffizienten der reinen Spezies als Referenz-

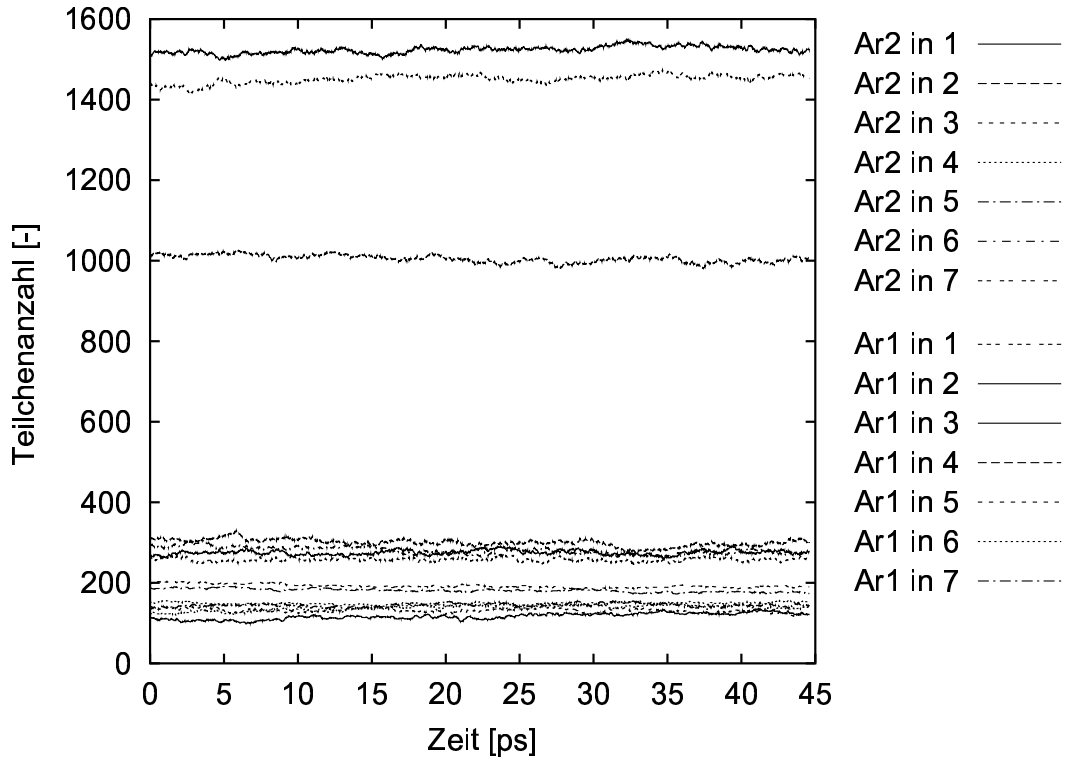


Abbildung 5.13: Anzahl der Ar1- bzw. Ar2-Teilchen in den Segmenten 1 bis 7 als Funktion der Zeit für das Phasengrenzsystem bei $T = 138$ K.

werte zu kennen. Die mittels der Green-Kubo-Methode berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten der Reinstoffe sind in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 5.14 dargestellt. Eine Anpassung des Arrhenius-Ansatzes

$$D_s(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{k_B T}\right) \quad (5.10)$$

an die ermittelten Diffusionskoeffizienten liefert für die Komponente Ar1 einen Vorfaktor von $D_0 = 99,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und eine Aktivierungsenergie von $E_D/k_B = 426,7 \text{ K}$. Für Ar2 ergeben sich die Werte $D_0 = 89,1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und $E_D/k_B = 472,0 \text{ K}$. Die Aktivierungsenergie für Ar2 liegt aufgrund der höheren attraktiven Wechselwirkungen erwartungsgemäß über derjenigen von Ar1. Abhängig von der Temperatur findet man für Ar1 1,6- bis 1,8-fach höhere Selbstdiffusionskoeffizienten als für Ar2.

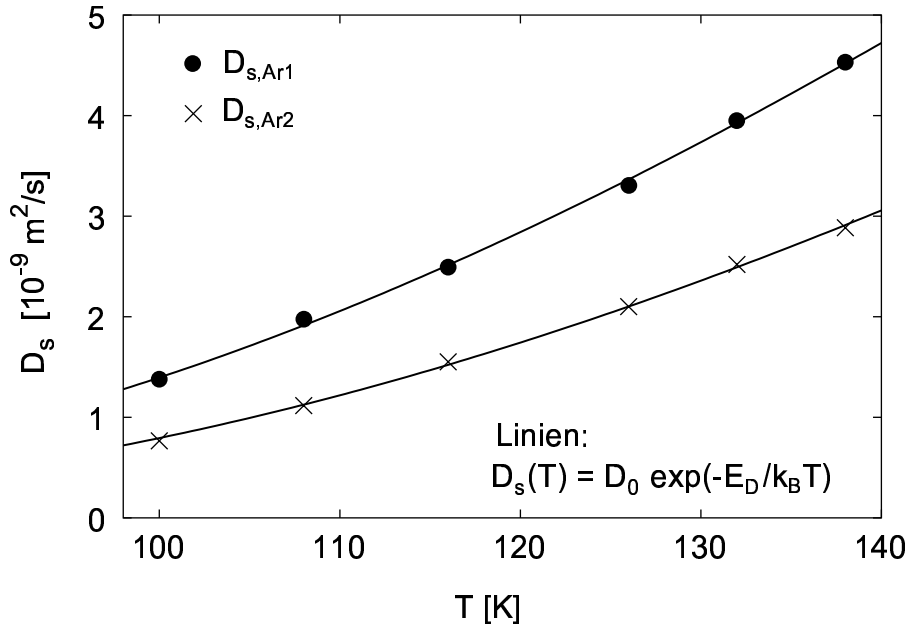


Abbildung 5.14: Selbstdiffusionskoeffizienten D_s der reinen Komponenten Ar1 und Ar2 in Abhängigkeit der Temperatur. Die Fehlerbalken sind nicht eingezeichnet, da sie in der Größenordnung der Symbolabmessungen liegen. Die Linien entsprechen angepassten Arrhenius-Funktionen der Form $D_s(T) = D_0 \exp(-E_D/k_B T)$.

Die in den einzelnen Segmenten berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten der Komponenten Ar1 und Ar2 sind in Abbildung 5.15 symmetrisiert aufgetragen. Die Werte wurden aus der Mittelung korrespondierender Segmente gewonnen, beispielsweise kann der Selbstdiffusionskoeffizient von Ar2 in der Ar2-reichen Phase aus der Mittelung der Werte der Segmente 1 und 7 berechnet werden. In Abbildung 5.15 ist dies durch die Bezeichnung 1/7 gekennzeichnet. Auf der linken Seite der Abbildung 5.15 sind die Diffusionskoeffizienten von Ar2, auf der rechten Seite diejenigen von Ar1 zu finden. Die horizontalen Linien bezeichnen die Selbstdiffusionskoeffizienten der Reinstoffe, wobei die Linien von unten nach oben steigenden Temperaturen entsprechen.

Es können zwei Effekte konstatiert werden. Zum einen liegen die Selbstdiffusions-

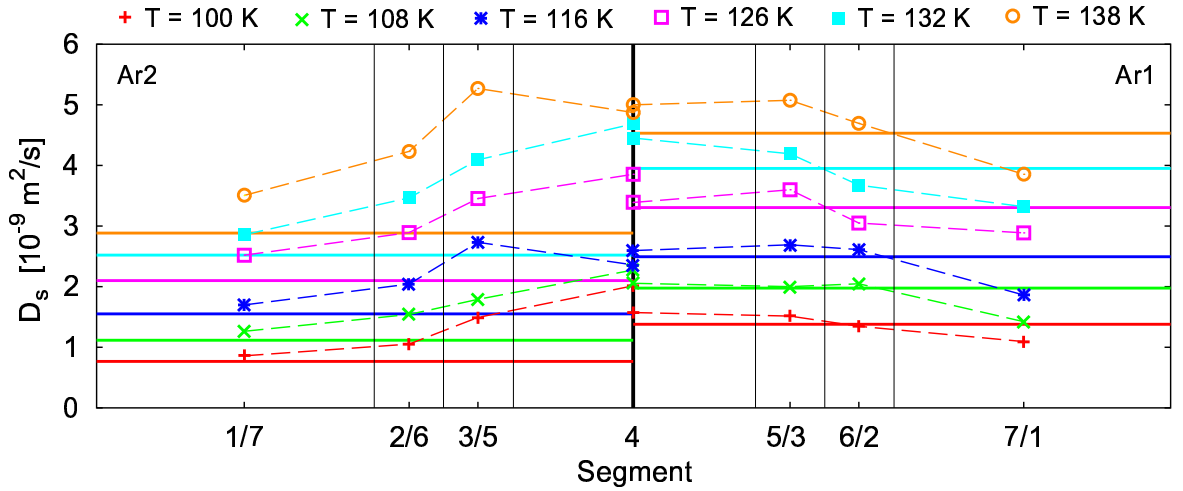


Abbildung 5.15: Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für die Komponenten Ar1 (linke Hälfte) und Ar2 (rechte Hälfte) in den Segmenten 1 bis 7. Die vertikale Gerade in der Mitte ist eine Symmetrielinie. Die dargestellten Verläufe entsprechen von unten nach oben steigenden Temperaturwerten. Die horizontalen Linien geben die Selbstdiffusionskoeffizienten der Reinstoffe an.

koeffizienten von Ar2 in der Ar2-Phase (Segmente 1/7) sowie die von Ar1 in der Ar1-Phase (Segment 4) über denjenigen der reinen Systeme. Die Abweichungen von den Reinstoffwerten steigen dabei mit zunehmender Temperatur bzw. mit zunehmender Löslichkeit an. Zum anderen ist die Beweglichkeit der Ar1-Teilchen in der Ar2-Phase (Segmente 7/1) geringer und diejenige der Ar2-Teilchen in der Ar1-Phase höher als die Beweglichkeit in der reinen Phase. Der Unterschied zu den Reinstoffwerten nimmt auch hier mit der Temperatur bzw. der Löslichkeit zu. Die Beobachtungen lassen zwei Schlussfolgerungen zu:

1. Die Selbstdiffusion des Lösungsmittels (Mehrheitskomponente) steigt mit zunehmendem Anteil an gelöstem Stoff (Minderheitskomponente). Mit steigender Löslichkeit nimmt der Anteil der schwachen, ungleichartigen Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Komponente zu. Die Einführung der schwäche-

ren Wechselwirkungen begünstigt die Mobilität der Lösungsmittelteilchen.

2. Die gelöste Komponente tendiert dazu, die Beweglichkeit des Lösungsmittels anzunehmen. Das gelöste Teilchen wird von Lösungsmittelmolekülen umgeben, zwischen denen stets eine größere Anziehung vorliegt als zum gelösten Stoff. Die benachbarten Lösungsmittelteilchen wirken wie ein Käfig und zwingen den gelösten Teilchen ihre Beweglichkeit auf.

5.4.3 Einfluss der Phasengrenze auf den Selbstdiffusionskoeffizienten

Zur Untersuchung der Teilchendynamik in den Phasengrenzbereichen wird der Selbstdiffusionskoeffizient in zwei Anteile aufgespalten. Die Tangentialkomponente $D_{s,T} = 1/2(D_{s,x} + D_{s,y})$ wird bestimmt durch die Geschwindigkeitsfluktuationen in x - und y -Richtung und beschreibt die Beweglichkeit der Teilchen parallel zur Grenzfläche. Die Normalkomponente $D_{s,N} = D_{s,z}$, berechnet aus den Geschwindigkeitsfluktuationen in z -Richtung, kennzeichnet die Beweglichkeit senkrecht zur Grenzfläche. Um mögliches anisotropes Verhalten aufzudecken, werden die berechneten Selbstdiffusionskoeffizienten in Abbildung 5.16 getrennt nach den Bulk- (1, 4, 7) und den Grenzflächensegmenten (2, 3, 5, 6) dargestellt. In der Abbildung werden die Tangentialkomponenten $D_{s,T}$ für beide Spezies und alle sechs Temperaturen über der Normalkomponenten $D_{s,N}$ aufgetragen. Man stellt fest, dass sich die Selbstdiffusion in den Bulkphasen (Segmente 1, 4, 7) richtungsunabhängig verhält. Die Datenpunkte liegen mit leichten Abweichungen nach unten und oben entlang der Diagonalen, es gilt also $D_{s,T} \approx D_{s,N}$. In den Grenzflächensegmenten findet man hingegen tendenziell erhöhte Tangentialkomponenten, $D_{s,T} > D_{s,N}$. Die Selbstdiffusion der Teilchen verhält sich in den Phasengrenzbereichen anisotrop, wobei die Teilchenbeweglichkeit parallel zur Grenzfläche größer ist als senkrecht dazu. Die Anisotropie gilt für beide Komponenten und verstärkt sich mit

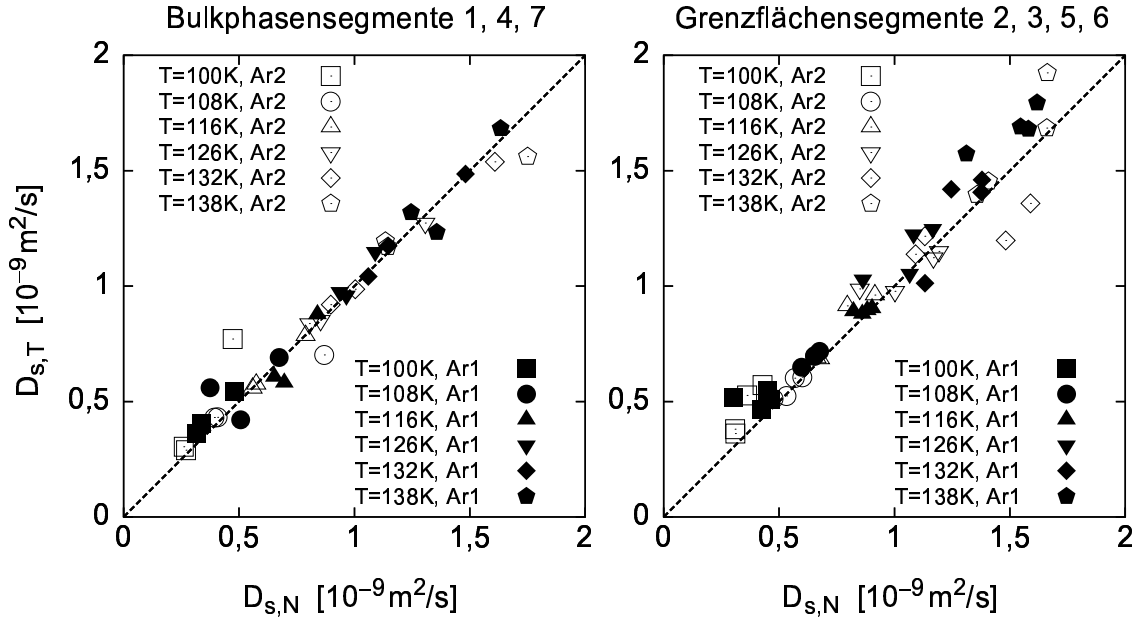


Abbildung 5.16: Die Tangentialkomponenten der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$. *Links:* Ergebnisse für Ar1 und Ar2 in den Bulksegmenten 1, 4 und 7. *Rechts:* Ergebnisse für Ar1 und Ar2 in den Grenzflächensegmenten 2, 3, 5 und 6.

zunehmender Temperatur.

Die Abweichungen zwischen tangentialen und normalen Selbstdiffusionskomponenten lassen sich am Verlauf der Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion zeigen. Exemplarisch sind in Abbildung 5.17 die Verläufe der Korrelationsfunktionen und der dazugehörigen Diffusionskoeffizienten für die Komponente Ar2 aufgetragen. Das linke Diagramm zeigt die Verläufe der tangentialen und normalen Anteile der Geschwindigkeits-Autokorrelation sowie deren Integral für das Bulksegment 1. Die Kurven stimmen innerhalb der statistischen Schwankungen überein. Im rechten Diagramm hingegen erkennt man leicht unterschiedliche Verläufe der Korrelationsfunktionen und deutlich voneinander abweichende Diffusionskoeffizienten in tangentialer und normaler Richtung.

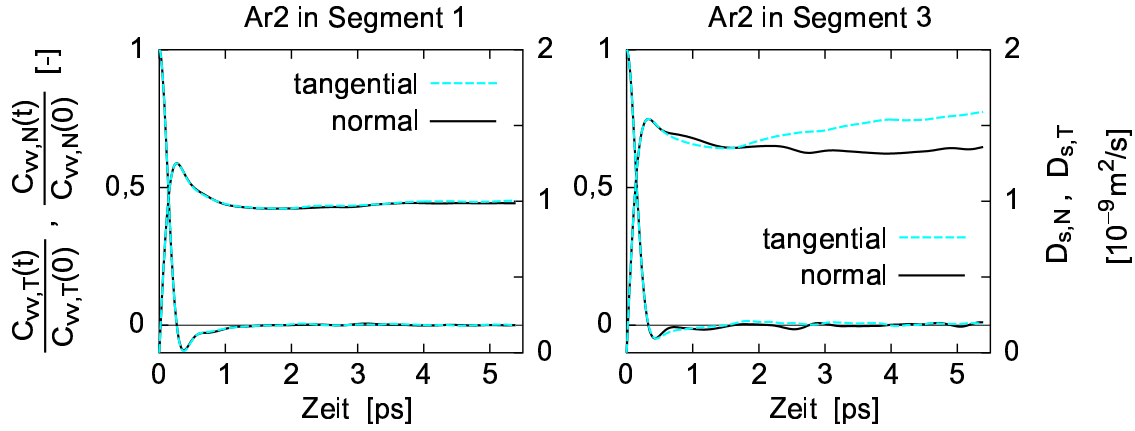


Abbildung 5.17: Verläufe der normierten Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen $C_{vv,T}(t)/C_{vv,T}(0)$ und $C_{vv,N}(t)/C_{vv,N}(0)$ sowie die sich daraus ergebenden Verläufe für die Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}(t)$ und $D_{s,N}(t)$ für Ar2 bei $T = 132$ K. *Links:* Ergebnisse im Bulksegment 1. *Rechts:* Ergebnisse im Grenzflächensegment 3.

Die wenigen in der Literatur bekannten Arbeiten zum Verhalten der Selbstdiffusion an fluiden Grenzflächen kommen zu uneinheitlichen Ergebnissen. Meyer *et al.* [87] (siehe ebenfalls Hayoun *et al.* [57]) untersuchen ein Flüssig-flüssig-System aus identischen Lennard-Jones-Teilchen mit modifiziertem Wechselwirkungspotential für die ungleichartigen Spezies. Sie stellen in etwa gleiche Normaldiffusionskoeffizienten $D_{s,N}$ in den Bulkphasen und in der Nähe der Grenzfläche fest. Die Tangentialkomponenten $D_{s,T}$ stimmen in den Bulkphasen mit den Normalkomponenten $D_{s,N}$ überein, $D_{s,T} \approx D_{s,N}$, nehmen jedoch mit Annäherung an die Grenzfläche zu, so dass dort $D_{s,T} > D_{s,N}$ gilt. Meyer *et al.* [87] erklären die erhöhte Beweglichkeit der Moleküle parallel zur Grenzfläche mit der im Phasengrenzbereich niedrigeren Tangentialdruckkomponente P_T (vgl. Abbildung D.1). Dass sich bei kleineren Drücken prinzipiell höhere Selbstdiffusionskoeffizienten einstellen, ist zwar richtig, stellt aber keine originäre Erklärung für das anisotrope Teilchenverhalten dar. Das Phänomen muss vielmehr mikroskopisch erklärt werden und auf geometrische oder energetische Effekte zwischen den Teilchen, letztlich

auf die Modellparameter, zurückgeführt werden. Dieser Versuch wird im kommenden Kapitel unternommen, in dem die Einflüsse der Modellparameter auf strukturelle und dynamische Eigenschaften untersucht werden.

Benjamin [9] berechnet Normal- und Tangentialkomponenten der Selbstdiffusion in einem Wasser/1,2-Dichlorethan-System. Mit Annäherung an die Grenzfläche zeigt sich die tangentielle Komponente für Wasser unverändert, diejenige für Dichlorethan steigt leicht an. In den Bulkphasen verhalten sich $D_{s,T}$ und $D_{s,N}$ gleich. $D_{s,N}$ sinkt jedoch in Richtung der Grenzfläche. Im Phasengrenzbereich gilt somit wie bei Meyer *et al.* [87] $D_{s,T} > D_{s,N}$, in diesem Fall jedoch infolge einer Absenkung von $D_{s,N}$. Benjamin [9] begründet dieses Verhalten mit einer stärkeren Strukturierung der Wassermoleküle an der Grenzfläche.

Fernandes *et al.* [36] untersuchen die Wasser/2-Heptanon-Grenzfläche und entdecken für beide Komponenten anisotrope Selbstdiffusionskoeffizienten im gesamten System, wobei die Anisotropie in Grenzflächennähe zunimmt. Es wird argumentiert, dass die Grenzfläche langreichweitige Effekte auf die Bulkphasen ausübt, die in molekulardynamischen Simulationen aufgrund der kleinen Systemgrößen nicht zu umgehen sind.

5.5 Resümee

Im vorangegangenen Kapitel werden charakteristische strukturelle und dynamische Eigenschaften eines modellhaften Flüssig-flüssig-Phasengrenzsystems aus Lennard-Jones-Teilchen untersucht. Nach der Darstellung des Simulationsmodells und des Vorgehens zur Erzielung eines einwandfreien Gleichgewichts wird im ersten Teil die strukturelle Beschaffenheit des Phasengrenzsystems behandelt. Zu diesem Zweck werden die Phasengleichgewichte, die Partialdichteprofile, die Grenzflächenspannungen und die Pha-

5. Struktur und Dynamik einfacher Flüssig-flüssig-Phasengrenzen

sengrenzsdicken in Abhängigkeit der Temperatur analysiert.

Der zweite Teil beschäftigt sich mit dem dynamischen Verhalten der Teilchen, das in Form von Selbstdiffusionskoeffizienten ausgedrückt wird. Durch eine räumliche Einteilung des Systems kann die Teilchenbeweglichkeit in den Bulkphasen von der in Grenzflächennähe unterschieden werden. Die Untersuchung der Teilchendynamik in den Bulkphasen erfolgt dabei einmal aus Sicht der gelösten Komponente (Minderheitskomponente) und einmal aus Sicht der Lösungsmittelkomponente (Mehrheitskomponente). Die ermittelten Werte beider Komponenten werden jeweils mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten der reinen Stoffe verglichen. Bezüglich der Teilchenbeweglichkeit in Grenzflächennähe wurde eine leichte Anisotropie zugunsten der Tangentialkomponente festgestellt, während die Teilchendynamik in den Bulkphasen isotrop ist. Die Untersuchung hat weiter gezeigt, dass sich die Beweglichkeit der Lösemittelteilchen infolge Einführung schwacher Wechselwirkungen durch die artfremde, gelöste Komponente erhöht. Die Teilchen der gelösten Komponente tendieren hingegen dazu, die Beweglichkeit der sie umgebenden Lösemittelteilchen anzunehmen.

Die Ergebnisse dieses Kapitels wurden für einen festen Satz an Modellparametern ermittelt. Das kommende Kapitel beschäftigt sich mit der Frage, wie die hier diskutierten strukturellen und dynamischen Eigenschaften auf eine Änderung dieser Modellparameter reagieren.

Kapitel 6

Struktur und Dynamik bei Variation der Modellparameter

Im vorangegangenen Kapitel wurden strukturelle und dynamische Eigenschaften des flüssigen Phasengrenzsystems für feste Wechselwirkungsparameter und Komponentenmassen behandelt. Zur Beschreibung der Wechselwirkungen wurden sechs Lennard-Jones-Parameter und der Berthelot-Parameter ξ für die Einstellung der ungleichartigen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten Ar1 und Ar2 benötigt. Um die dynamischen Bewegungsgleichungen lösen zu können, wurden des Weiteren die Massen der beiden Spezies, m_{Ar1} und m_{Ar2} , festgelegt. Der Parametersatz besteht somit aus den Größen:

$$\begin{array}{ccc|c} \sigma_{\text{Ar1-Ar1}} = \sigma_{\text{Ar1}} & \epsilon_{\text{Ar1-Ar1}} = \epsilon_{\text{Ar1}} & & \xi \\ \sigma_{\text{Ar1-Ar2}} & \epsilon_{\text{Ar1-Ar2}} & & m_{\text{Ar1}} \\ \sigma_{\text{Ar2-Ar2}} = \sigma_{\text{Ar2}} & \epsilon_{\text{Ar2-Ar2}} = \epsilon_{\text{Ar2}} & & m_{\text{Ar2}} \end{array} .$$

Gegenstand dieses Kapitels ist die Untersuchung der Systemeigenschaften bei Variation der Parameter – mit Ausnahme des Parameters ξ . Es soll insbesondere geklärt werden, in welchem Maße die Struktur und die Dynamik des Systems auf eine Variation der

Lennard-Jones-Parameter reagieren.

Es werden folgende Untersuchungen vorgenommen:

- Änderung der Lennard-Jones-Parameterverhältnisse $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}}$ und $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$,
- Änderung des Massenverhältnisses $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}}$,
- Eliminierung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten Ar1 und Ar2.

Die Eliminierung der Attraktion zwischen Ar1 und Ar2 ist als Grenzfall zu verstehen, in dem sich die ungleichartigen Komponenten ausschließlich abstoßen.

6.1 Variation der Lennard-Jones-Parameter

Ausgehend von der Parameterkonfiguration des bereits in Kapitel 5 untersuchten Systems erfolgt die Variation der Verhältnisse $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}}$ und $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$ derart, dass die Parameter für die ungleichartigen Wechselwirkungen (Ar1-Ar2) beibehalten und diejenigen für die gleichartigen Wechselwirkungen (Ar1-Ar1 und Ar2-Ar2) verändert werden. Die Ausgangskonstellation ist als Fall A in Tabelle 6.1 zu finden.

In der ersten Modifikation wird bei konstantem Verhältnis $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$ das σ -Verhältnis von $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,0$ (Fall A) auf $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,2$ erhöht (Fall B). Die mit $\epsilon/k_B = 155$ K schwächer wechselwirkenden Ar1-Teilchen sind nun größer als die mit $\epsilon/k_B = 180$ K stärker wechselwirkenden Ar2-Teilchen. In zwei weiteren Schritten wird bei einem wieder konstanten σ -Verhältnis von $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,0$ das ϵ -Verhältnis von $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,86$ (Fall A) zum einen auf $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,66$ (Fall C) erniedrigt, zum anderen auf $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 1,0$ (Fall D) erhöht. Die Erniedrigung auf $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,66$ (Fall C) verstärkt die Verschiedenartigkeit der gleichartigen Wechselwirkungen, da die Wechselwirkungen

Fall A

$\frac{\sigma_{\text{Ar1}}}{\sigma_{\text{Ar2}}} = 1,0$ und $\frac{\epsilon_{\text{Ar1}}}{\epsilon_{\text{Ar2}}} = 0,86$		
	ϵ/k_B [K]	σ [Å]
Ar1-Ar1	155	3,504
Ar1-Ar2	133,6	3,504
Ar2-Ar2	180	3,504

Fall B

$\frac{\sigma_{\text{Ar1}}}{\sigma_{\text{Ar2}}} = 1,2$ und $\frac{\epsilon_{\text{Ar1}}}{\epsilon_{\text{Ar2}}} = 0,86$		
	ϵ/k_B [K]	σ [Å]
Ar1-Ar1	155	3,823
Ar1-Ar2	133,6	3,504
Ar2-Ar2	180	3,186

Fall C

$\frac{\sigma_{\text{Ar1}}}{\sigma_{\text{Ar2}}} = 1,0$ und $\frac{\epsilon_{\text{Ar1}}}{\epsilon_{\text{Ar2}}} = 0,66$		
	ϵ/k_B [K]	σ [Å]
Ar1-Ar1	135,8	3,504
Ar1-Ar2	133,6	3,504
Ar2-Ar2	205,4	3,504

Fall D

$\frac{\sigma_{\text{Ar1}}}{\sigma_{\text{Ar2}}} = 1,0$ und $\frac{\epsilon_{\text{Ar1}}}{\epsilon_{\text{Ar2}}} = 1,0$		
	ϵ/k_B [K]	σ [Å]
Ar1-Ar1	167	3,504
Ar1-Ar2	133,6	3,504
Ar2-Ar2	167	3,504

Tabelle 6.1: Variation der Lennard-Jones-Parameterverhältnisse $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}}$ und $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$ unter Beibehaltung der Parameter für die ungleichartigen Wechselwirkungen $\sigma_{\text{Ar1-Ar2}}$ und $\epsilon_{\text{Ar1-Ar2}}$.

zwischen den Ar1-Teilchen weiter geschwächt, jene zwischen den Ar2-Teilchen weiter verstärkt werden. Der Fall D repräsentiert ein sehr hypothetisches System mit identischen Wechselwirkungen zwischen den gleichartigen Teilchen und schwächeren Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Teilchen. Er dient als Vergleichsfall bei der Untersuchung der anisotropen Teilchendynamik in Grenzflächennähe.

Abbildung 6.1 illustriert für alle vier Fälle die Verläufe der potentiellen Energien. Es ist zu erkennen, dass die Variation der σ -Verhältnisse einer Verschiebung der Potentialverläufe in horizontaler Richtung entspricht. Die Modifikation des ϵ -Verhält-

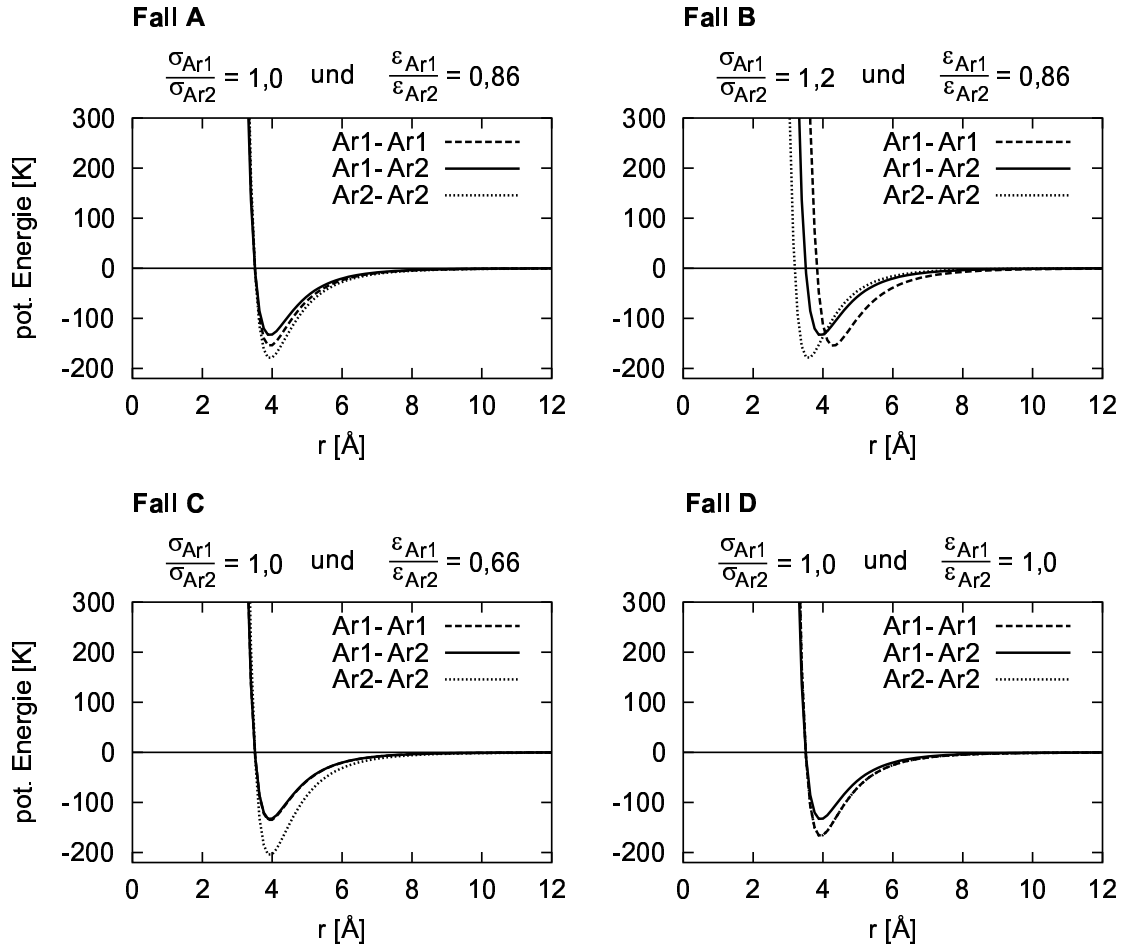


Abbildung 6.1: Verläufe der potentiellen Energie bei Variation der Verhältnisse $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2}$ und $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2}$ (vgl. Fälle A, B, C und D in Tabelle 6.1).

nisses drückt sich in einer Änderung der Muldentiefe aus. Für Fall C ist zu bemerken, dass die Potentialverläufe für die Ar1-Ar1- und die Ar1-Ar2-Wechselwirkungen nahezu übereinstimmen und in Abbildung 6.1 schwer voneinander zu unterscheiden sind. Für jeden der vier Fälle gilt hier, dass die energetisch niedrigsten Wechselwirkungen – infolge des eingeführten Berthelot-Parameters von $\xi = 0,8$ – zwischen den ungleichartigen Komponenten Ar1 und Ar2 auftreten.

6.2 Änderung der strukturellen Eigenschaften

Im folgenden Kapitel wird untersucht, welche Einflüsse die als Fälle A, B, C und D bezeichneten Parameterkonfigurationen auf die strukturelle Beschaffenheit des Flüssig-flüssig-Phasengrenzsystems ausüben. Diskutiert werden die Änderungen des Phasengleichgewichts, der Phasengrenzicken und der Grenzflächenspannungen. Die Ergebnisse werden getrennt nach der Variation des σ - und des ϵ -Verhältnisses behandelt.

6.2.1 Änderung der Phasengleichgewichte

6.2.1.1 Variation des Verhältnisses $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2}$

Abbildung 6.2 zeigt anhand eines T - x_{Ar1} -Diagramms die Änderung des Phasengleichgewichts, wenn das Verhältnis der Teilchendurchmesser von $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,0$ (Fall A) auf $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,2$ (Fall B) erhöht wird. Man stellt fest, dass die Löslichkeit von Ar2 in der Ar1-reichen Phase mit zunehmendem Verhältnis $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2}$ ansteigt. Aufgrund des Größenunterschieds steht den kleineren Ar2-Teilchen nun mehr Platz in den Zwischenräumen der größeren Ar1-Teilchen zur Verfügung. Dagegen sinkt die Löslichkeit von Ar1 in der Ar2-reichen Phase. Die kleineren und stärker wechselwirkenden Ar2-Partikel bilden in diesem Fall eine relativ dichte Phase und bieten den Ar1-Teilchen nur wenig Raum, um in die Ar2-Phase aufgenommen zu werden. Die Asymmetrie des Phasengleichgewichts verstärkt sich dementsprechend mit steigendem Verhältnis $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2}$, wobei die Binodalkurven nach links verschoben werden.

6.2.1.2 Variation des Verhältnisses $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2}$

Abbildung 6.3 zeigt die Änderung des Phasengleichgewichts bei Variation des Verhältnisses $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2}$. Man bemerkt eine Verschiebung des Tripel- und des kritischen Punkts

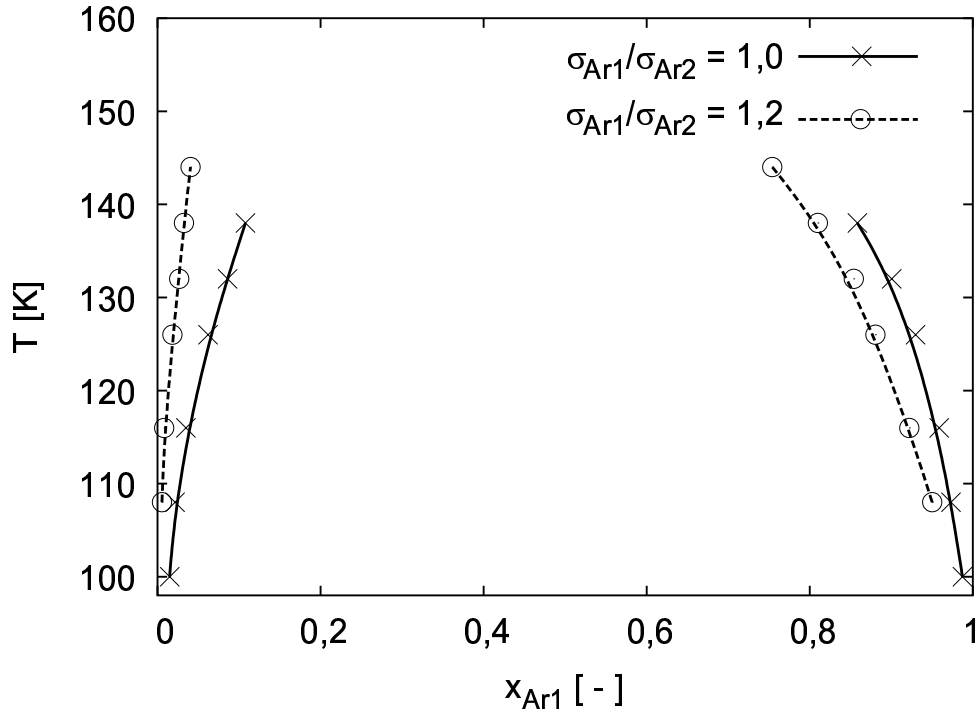


Abbildung 6.2: T - x_{Ar1} -Gleichgewichtsdiagramm für $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,86$ und die Verhältnisse $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,0$ (Fall A) und $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,2$ (Fall B).

infolge veränderter ϵ -Parameter. Weiterhin erkennt man, dass, wie erwartet, die Binodalkurven für den Fall identischer Teilchen (Fall D mit $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 1,0$ und $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,0$) spiegelsymmetrisch bzgl. der Vertikalen an der Stelle $x_{Ar1} = 0,5$ verlaufen. Insbesondere fällt auf, dass die Binodalkurven mit zunehmendem ϵ -Verhältnis enger zusammenrücken und gleichzeitig symmetrischer werden. Je ähnlicher die Wechselwirkungen werden, desto größer wird die gegenseitige Löslichkeit. Umgekehrt resultieren stark unterschiedliche Wechselwirkungsparameter in einer geringen gegenseitigen Löslichkeit.

Die Abnahme der Löslichkeit ist auf die stärker wechselwirkende Komponente Ar2 zurückzuführen, deren attraktive Wechselwirkungen sich mit abnehmendem ϵ -Verhältnis verstärken. Die Aufnahme eines Ar1-Teilchens in die Ar2-Phase erfordert, dass die attraktiven Ar2-Ar2-Wechselwirkungen durchbrochen werden, was mit abnehmen-

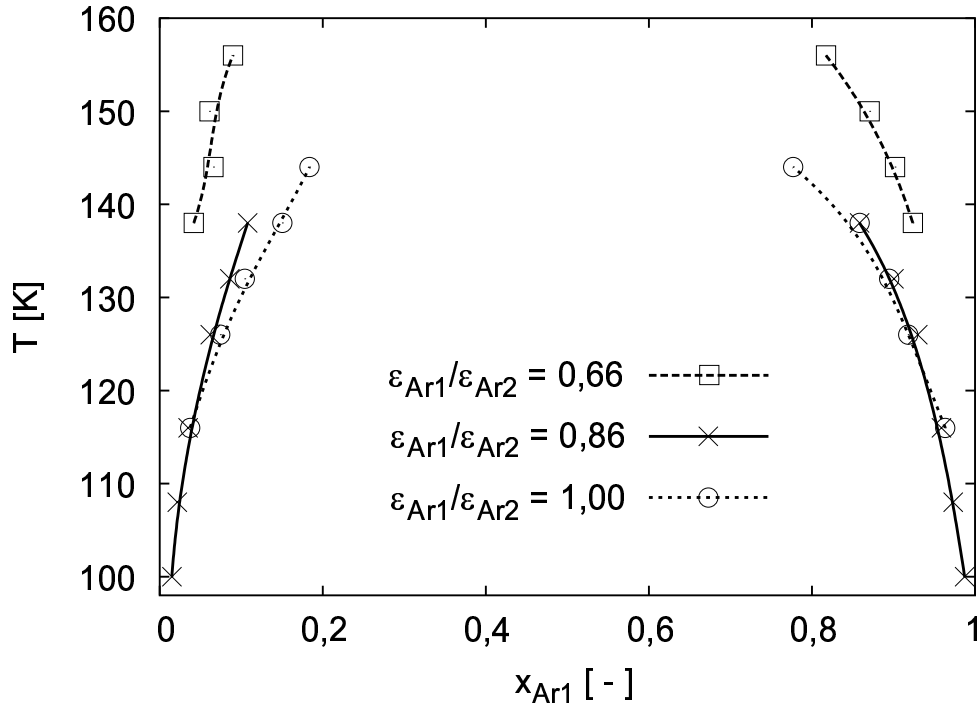


Abbildung 6.3: T - x_{Ar1} -Gleichgewichtsdiagramm für $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,0$ und die Verhältnisse $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,66$ (Fall C), $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,86$ (Fall A) und $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 1,0$ (Fall D).

dem ϵ -Verhältnis immer schwieriger wird. Im Gegensatz dazu werden die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Ar1-Teilchen mit abnehmendem ϵ -Verhältnis immer schwächer, so dass die Ar1-Phase prinzipiell die Fähigkeit zu einer erhöhten Aufnahme von Ar2-Teilchen besäße. Trotz der gesteigerten Aufnahmefähigkeit der Ar1-Phase nimmt die Löslichkeit jedoch ab, da die Ar2-Teilchen infolge der hohen Attraktion lieber in der eigenen Phase verbleiben. Die unterschiedlichen Aufnahmefähigkeiten der Phasen gegenüber der artfremden Komponente erklären auch die Asymmetrie im Phasengleichgewichtsdiagramm.

6.2.2 Änderung der Phasengrenzdicke

Im folgenden Abschnitt wird der Frage nachgegangen, wie sich Änderungen der Parameterverhältnisse $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}}$ und $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$ auf die Dicke der Phasengrenze auswirken. Insbesondere soll aufgedeckt werden, welche physikalischen Effekte für eine Änderung der Phasengrenzdicke verantwortlich gemacht werden können. Die Bestimmung der Phasengrenzdicke w erfolgt wieder durch Anpassung des Tangens-hyperbolicus-Profiles aus Gleichung 5.1 an die Partialdichteprofile der beiden Komponenten. Die Methode ist bereits ausführlich in Abschnitt 5.3.4 besprochen worden.

6.2.2.1 Variation des Verhältnisses $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}}$

Abbildung 6.4 zeigt die aus den Partialdichteprofilen gewonnenen Phasengrenzdicke w bei Änderung des σ -Verhältnisses. Dargestellt sind die Temperaturverläufe der Fälle A ($\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,0$) und B ($\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,2$) sowie ein einzelner Wert für einen Sonderfall mit der Konfiguration $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,2$ und $\sigma_{\text{Ar2}} = 3,504 \text{ \AA}$. Dieser Sonderfall beschreibt ein System mit gleichem σ -Verhältnis wie in Fall B, jedoch mit insgesamt größeren Teilchen ($\sigma_{\text{Ar1-Ar2}} = 3,854 \text{ \AA}$). Die ϵ -Parameter bleiben unverändert und entsprechen denen der Fälle A bzw. B in Tabelle 6.1.

Man erkennt, dass die Phasengrenzdicke unter Beibehaltung von $\sigma_{\text{Ar1-Ar2}} = 3,504 \text{ \AA}$ mit steigendem Verhältnis $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}}$ geringere Werte annimmt. Die kleineren Ar2-Teilchen lagern sich an der Grenzfläche in die Zwischenräume der größeren Ar1-Teilchen ein. Die Teilchen werden im Phasengrenzbereich somit dichter gepackt und die Ausdehnung des Grenzbereichs sinkt. Wird hingegen der bisher konstant gehaltene Parameter $\sigma_{\text{Ar1-Ar2}}$ von $3,504 \text{ \AA}$ auf $3,854 \text{ \AA}$ erhöht, so nimmt auch die Phasengrenzdicke w zu. Dies wird in Abbildung 6.4 durch den Wert für das Verhältnis $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,2$ mit $\sigma_{\text{Ar2}} = 3,504 \text{ \AA}$ bestätigt.

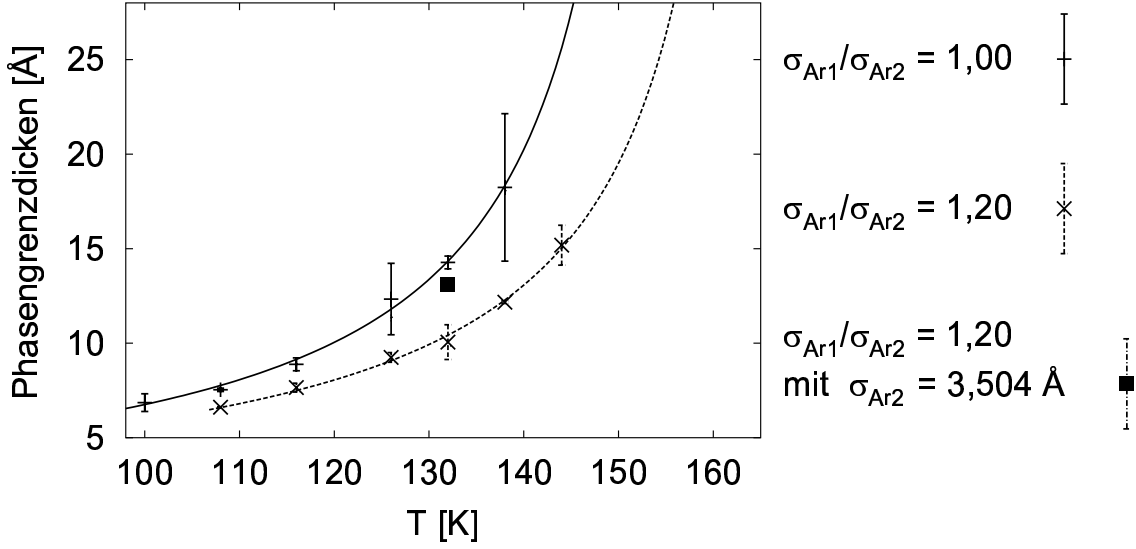


Abbildung 6.4: Änderung der Phasengrenzdicke als Funktion der Temperatur für die Verhältnisse $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,0$ (Fall A) und $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,2$ (Fall B). Zusätzlich ist ein einzelner Wert für die Konfiguration $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,2$ mit $\sigma_{\text{Ar2}} = 3,504 \text{ Å}$ dargestellt. Die Fehlerbalken wurden aus den unterschiedlichen Phasengrenzdicke zwischen linker und rechter Phasengrenze in den Simulationen ermittelt.

6.2.2.2 Variation des Verhältnisses $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$

In Abbildung 6.5 sind die Änderungen der Phasengrenzdicke w bei Variation des ϵ -Verhältnisses in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die Verläufe der Phasengrenzdicke für die Verhältnisse $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 1,0$ (Fall D) und $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,86$ (Fall A) liegen nah beieinander, wobei die Werte für das Verhältnis $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 1,0$ bei höheren Temperaturen tendenziell größer sind. Eine eindeutige Tendenz ist bei alleiniger Betrachtung dieser beiden Verläufe jedoch nicht festzustellen. Erst die Hinzunahme des Verlaufs für $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,66$ (Fall C) weist darauf hin, dass mit abnehmendem Verhältnis $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$ geringere Phasengrenzdicke erzielt werden.

Mit Abnahme des ϵ -Verhältnisses unterscheiden sich die Wechselwirkungen zwi-

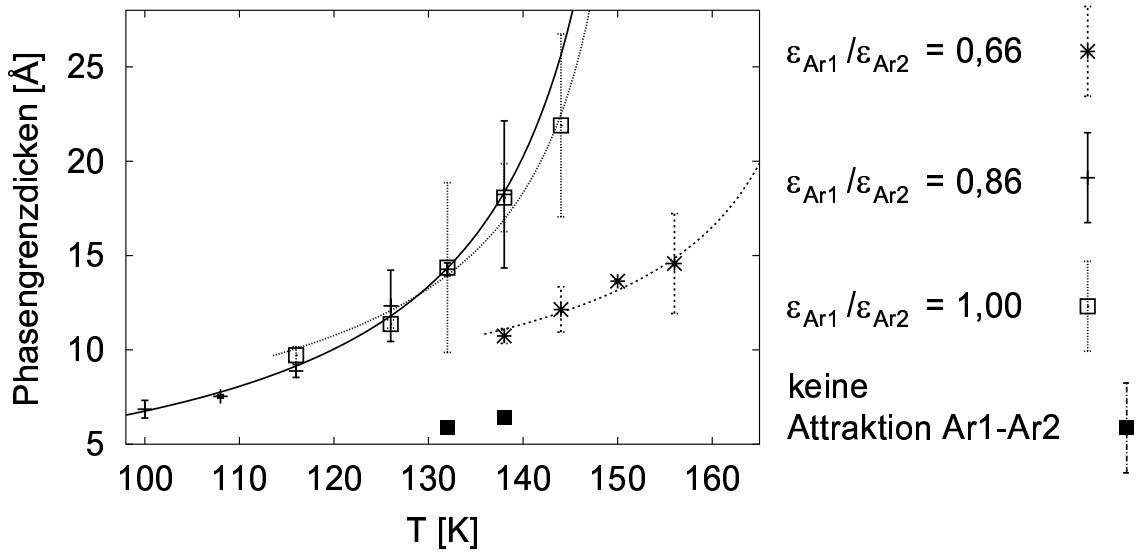


Abbildung 6.5: Änderung der Phasengrenzdicke als Funktion der Temperatur für die Verhältnisse $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,66$ (Fall C), $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,86$ (Fall A) und $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 1,00$ (Fall D). Zusätzlich sind zwei Werte für einen Sonderfall dargestellt, bei dem die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Komponenten Ar1 und Ar2 eliminiert wurden. Die Fehlerbalken wurden aus den unterschiedlichen Phasengrenzdicke zwischen linker und rechter Phasengrenze ermittelt.

schen den gleichnamigen Komponenten in zunehmendem Maße voneinander: Die Wechselwirkungen zwischen den Ar2-Teilchen verstärken sich, diejenigen zwischen den Ar1-Teilchen nehmen ab. Die Folge ist eine verminderte gegenseitige Löslichkeit der beiden Komponenten, die bereits in Abschnitt 6.2.1.2 bei der Untersuchung des Phasengleichgewichts festgestellt wurde (vgl. Abbildung 6.3). Die Teilchen versuchen aus den genannten Gründen, eine Mischung mit der artfremden Komponente zu verhindern. Die Dicke des diffusen Phasengrenzbereichs nimmt folglich ab. Dass ein reduziertes Löslichkeitsvermögen der Spezies verminderte Phasengrenzdicke mit sich bringt, soll des Weiteren am folgenden Sonderfall demonstriert werden.

Abbildung 6.5 zeigt zu diesem Zweck für das Verhältnis $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,86$ zusätzlich

zwei Werte eines Spezialfalls, bei dem die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Spezies vollständig eliminiert wurden. Die Wechselwirkungen zwischen den Komponenten Ar1 und Ar2 bestehen somit nur noch aus dem rein repulsiven Term des Lennard-Jones-Potentials:

$$U_{\text{Ar1-Ar2}}(r) = 4 \epsilon_{\text{Ar1-Ar2}} \left(\frac{\sigma_{\text{Ar1-Ar2}}}{r} \right)^{12}. \quad (6.1)$$

Die Wechselwirkungen zwischen den gleichartigen Komponenten hingegen werden beibehalten und entsprechen denen des Falles A in Tabelle 6.1. Abbildung 6.6 veranschaulicht die Verläufe der potentiellen Energie für alle Systemkomponenten.

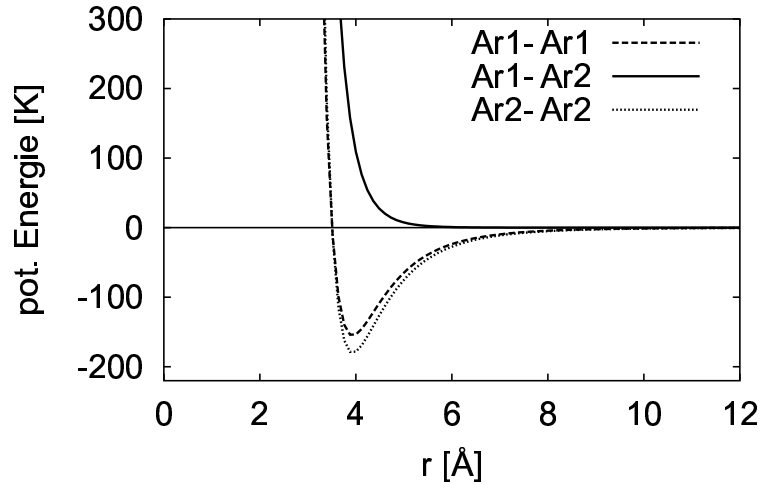


Abbildung 6.6: Verläufe der potentiellen Energie bei Eliminierung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten Ar1 und Ar2. Die übrigen Wechselwirkungen entsprechen denen des Falles A in Tabelle 6.1.

Anders als bei abnehmendem ϵ -Verhältnis (Fall C), bei dem sich die verminderte Aufnahmefähigkeit auf die Ar2-Phase beschränkt, ist die „Abneigung“ gegen die Aufnahme andersartiger Teilchen jetzt in beiden Phasen stark ausgeprägt. Die gegenseitige Löslichkeit der Komponenten verschwindet ganz und in der Simulationsbox grenzen zwei reine Phasen aneinander [121, 127]. Die Dicken des diffusen Grenzbereichs sind

sehr gering, sie betragen für die Temperaturen $T = 132\text{ K}$ und $T = 138\text{ K}$ lediglich $w = 5,9\text{ Å}$ ($1,7\sigma$) bzw. $w = 6,4\text{ Å}$ ($1,8\sigma$).

6.2.3 Änderung der Grenzflächenspannungen

Im Folgenden wird untersucht, wie die Grenzflächenspannung γ auf eine Variation der Parameterverhältnisse $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}}$ und $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$ reagiert. Zur Bestimmung der Grenzflächenspannungen wurde die Virialmethode [106] eingesetzt, die im Anhang D beschrieben wird.

6.2.3.1 Variation des Verhältnisses $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$

Aus Gründen der Anschaulichkeit beginnt dieser Abschnitt – entgegen dem bisherigen Vorgehen – mit der Variation des ϵ -Verhältnisses und dessen Einfluss auf die Höhe der Grenzflächenspannung. Abbildung 6.7 zeigt zu diesem Zweck die Änderung der Grenzflächenspannung γ bei unterschiedlichen Werten für das Verhältnis $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$. Man stellt fest, dass die Grenzflächenspannung umso höher liegt, je unterschiedlicher die Wechselwirkungen zwischen den gleichartigen Teilchen sind, je kleiner also das Verhältnis $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$ gewählt wird. Wie der Vergleich der Abbildungen 6.5 und 6.7 zeigt, korrespondieren hohe Grenzflächenspannungen mit schmalen Grenzbereichen und umgekehrt niedrige Werte mit ausgedehnten Phasengrenzen. Besonders eindrucksvoll ist dieser Zusammenhang für den schon bekannten Spezialfall zu beobachten, bei dem die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten eliminiert wurden. Für diesen Fall wurden extrem scharfe Phasenübergänge und äußerst hohe Grenzflächenspannungen ermittelt (vgl. die Abbildungen 6.5 und 6.8).

Definiert man die Grenzflächenspannung als flächenspezifischen Energieaufwand zur Schaffung neuer Grenzfläche, dann kann die Steigerung der Grenzflächenspannung infolge einer Erniedrigung des ϵ -Verhältnisses wie folgt erklärt werden: Betrachten wir

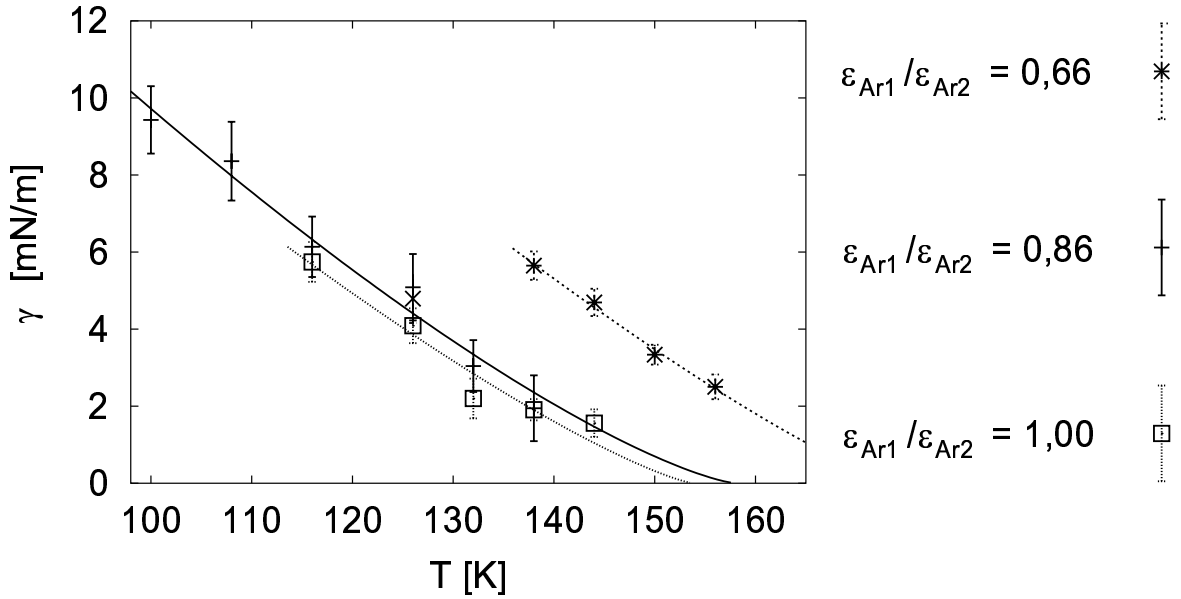


Abbildung 6.7: Änderung der Grenzflächenspannung als Funktion der Temperatur für die Verhältnisse $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,66$ (Fall C), $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,86$ (Fall A) und $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 1,00$ (Fall D). Die Fehlerbalken wurden mit Hilfe der Blockmittelwertmethode bestimmt [18, 38].

dazu die Ar1- und Ar2-Teilchen im oberen Teil der Abbildung 6.9, die der Einfachheit halber jeweils in ihrer eigenen, reinen Phase verweilen. Die Teilchen besitzen die gleiche Größe und der Einfluss der verschiedenen ϵ -Parameter auf die Flüssigkeitsstruktur in den beiden Phasen wird in diesem Schema vernachlässigt. Das Erzeugen einer ebenen Grenzfläche erfordert zunächst, dass sowohl die starken attraktiven Ar2-Ar2- als auch die schwächeren Ar1-Ar1-Wechselwirkungen überwunden werden. Der dafür notwendige Energieaufwand wird im nächsten Schritt, in dem beide Phasen zusammengefügt werden, wieder um einen bestimmten Betrag reduziert. Dann nämlich werden attraktive Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten Ar1 und Ar2 gebildet, die im System die schwächsten Wechselwirkungen darstellen. Der flächenspezifische Netto-Energieaufwand dieses Vorgangs kann vereinfacht als Grenzflächenspannung in-

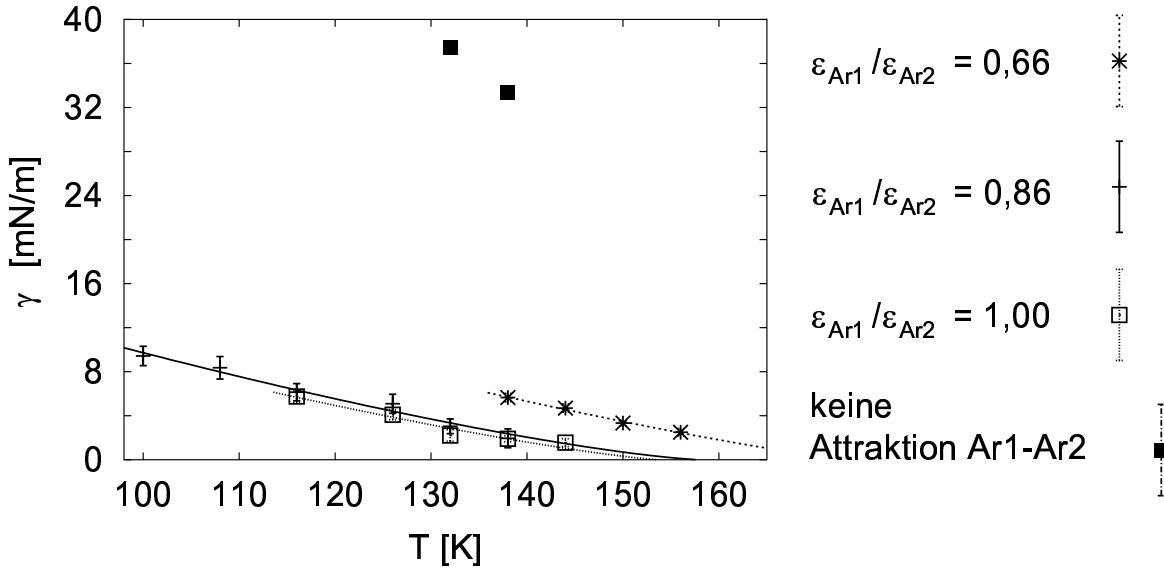


Abbildung 6.8: Änderung der Grenzflächenspannung als Funktion der Temperatur für die Verhältnisse $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,66$ (Fall C), $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,86$ (Fall A) und $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 1,00$ (Fall D). Zusätzlich enthält das Diagramm zwei Werte für einen Spezialfall, bei dem die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten Ar1 und Ar2 eliminiert wurden. Die Fehlerbalken wurden mit Hilfe der Blockmittelwertmethode bestimmt [18, 38].

terpretiert werden.

Bei einer Verkleinerung des Verhältnisses $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2}$ unterscheidet sich die Stärke der Wechselwirkungen zwischen den jeweils gleichnamigen Komponenten zunehmend. Der Anstieg der attraktiven Ar2-Ar2-Wechselwirkungen ist jedoch aufgrund der Wurzelbeziehung in der Berthelot-Regel (vgl. Gleichung 3.9) intensiver als die Abschwächung der Ar1-Ar1-Wechselwirkungen (vgl. Abbildung 6.10). Der Energieaufwand zum „Aufbrechen“ der abnehmenden Ar1-Ar1-Wechselwirkungen (ϵ_{Ar1}/k_B) sinkt entsprechend Abbildung 6.10 im Bereich der hier betrachteten ϵ -Verhältnisse, $0,66 \leq \epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} \leq 1,0$. Die ohnehin stärkeren Ar2-Ar2-Wechselwirkungen (ϵ_{Ar2}/k_B) steigen jedoch gleichzei-

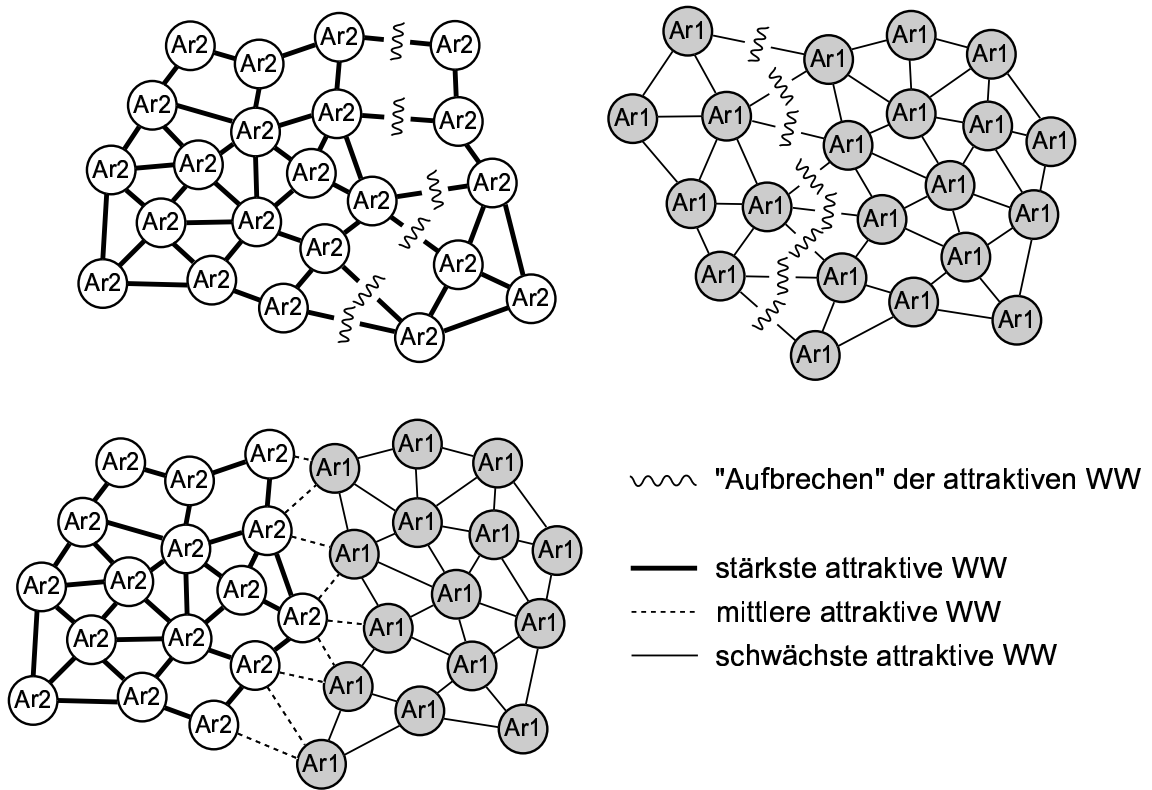


Abbildung 6.9: Das Erzeugen einer Flüssig-flüssig-Phasengrenze erfordert zum einen das „Aufbrechen“ der attraktiven Wechselwirkungen (WW) sowohl in der Ar2- als auch in der Ar1-Phase, zum anderen das Zusammenfügen beider Phasen zu einem Phasengrenzsystem, in dem die schwächsten attraktiven Wechselwirkungen zwischen Ar1 und Ar2 gebildet werden.

tig schneller an. Der Energiebetrag, der beim Zusammenfügen der beiden Phasen berücksichtigt werden muss, bleibt stets gleich und ist proportional zur Höhe der ungleichartigen Wechselwirkungen, $\epsilon_{\text{Ar1-Ar2}} = 133,6 \text{ K}$. Der flächenspezifische Netto-Energieaufwand bzw. die Grenzflächenspannung steigt infolgedessen mit abnehmendem ϵ -Verhältnis.

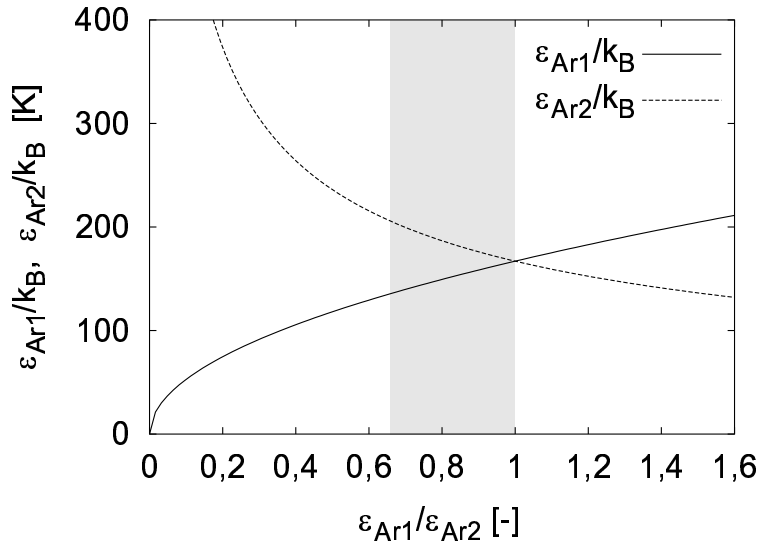


Abbildung 6.10: Verläufe der Lennard-Jones-Parameter ϵ_{Ar1}/k_B und ϵ_{Ar2}/k_B als Funktionen des Verhältnisses $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2}$. Die in dieser Arbeit untersuchten ϵ -Verhältnisse liegen im grau unterlegten Bereich.

6.2.3.2 Variation des Verhältnisses $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2}$

In Abbildung 6.11 ist die Änderung der Grenzflächenspannung γ bei Variation des Verhältnisses $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2}$ dargestellt. Man erkennt, dass die Werte der Grenzflächenspannung im Mittel um mehr als 20 % ansteigen, wenn das σ -Verhältnis von $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,0$ auf $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,2$ erhöht wird. Abbildung 6.11 enthält zusätzlich den Sonderfall für das Verhältnis $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,2$ mit dem Ar2-Teilchendurchmesser $\sigma_{Ar2} = 3,504 \text{ \AA}$ (vgl. Abschnitt 6.2.2.1). Die Grenzflächenspannung liegt für diesen Fall zwischen den Werten der beiden erst genannten Fälle mit den Verhältnissen $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,0$ und $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,2$ (Fälle A und B). Aus dem Vergleich mit Abbildung 6.4 wird deutlich, dass auch hier hohe Grenzflächenspannungswerte mit schmalen Phasengrenzen und großen Partialdichtegradienten korrespondieren, niedrige Werte hingegen mit einem breiten Phasengrenzbereich.

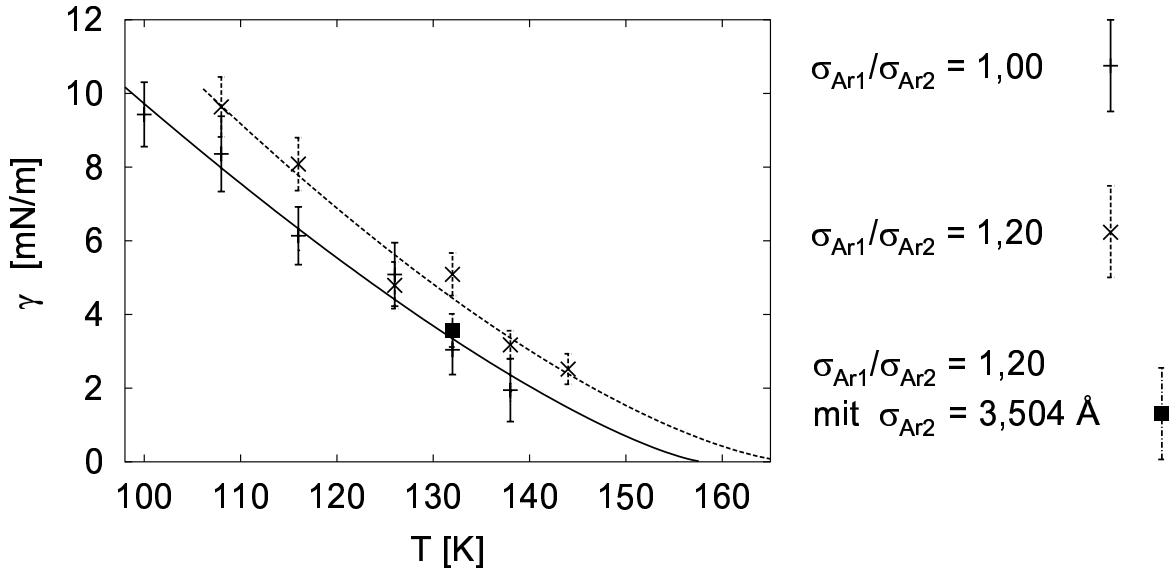


Abbildung 6.11: Änderung der Grenzflächenspannung als Funktion der Temperatur für die Verhältnisse $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,00$ (Fall A) und $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,20$ (Fall B). Zusätzlich ist ein einzelner Wert für die Konfiguration $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,20$ mit $\sigma_{\text{Ar2}} = 3,504 \text{ \AA}$ dargestellt. Die Fehlerbalken wurden mit Hilfe der Blockmittelwertmethode bestimmt [18, 38].

Der Erklärungsansatz orientiert sich analog zum vorherigen Abschnitt an der Definition der Grenzflächenspannung, die als flächenbezogene Netto-Energie zur Schaffung neuer Grenzfläche gedeutet wird (vgl. Abbildung 6.9). Mit steigendem Verhältnis $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}}$ werden die stärker wechselwirkenden Ar2-Teilchen kleiner und liegen zunehmend dichter, die schwächer wechselwirkenden Ar1-Teilchen werden hingegen größer und sind weniger dicht gepackt. Das bedeutet, dass mehr Ar2-Ar2-Wechselwirkungen, jedoch weniger Ar1-Ar1-Wechselwirkungen „aufgebrochen“ werden müssen, um eine Grenzfläche definierten Ausmaßes zu schaffen. Die Gesamtanzahl der „aufzubrechen-“ Wechselwirkungen bleibt daher etwa gleich. Der Energieanteil für das Auseinanderreißen der stärkeren Ar2-Ar2-Wechselwirkungen überwiegt jedoch, so dass in der Summe der Netto-Energieaufwand bzw. die daraus resultierende Grenzflächenspan-

nung mit zunehmendem σ -Verhältnis steigt. Abbildung 6.10 zeigt dazu die Verläufe der Lennard-Jones-Parameter ϵ_{Ar1}/k_B und ϵ_{Ar2}/k_B in Abhängigkeit des Verhältnisses $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2}$. Man erkennt, dass der Parameter ϵ_{Ar2}/k_B mit abnehmendem ϵ -Verhältnis schneller wächst als der Parameter ϵ_{Ar1}/k_B absinkt.

6.3 Änderung der dynamischen Eigenschaften

Der Einfluss der lokalen Zusammensetzung auf die Selbstdiffusionskoeffizienten D_s der gelösten sowie der Lösungsmittelkomponenten¹ wurde bereits in Abschnitt 5.4.2 für die Parameterverhältnisse $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,0$ und $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,86$ sowie einem Massenverhältnis von $m_{Ar1}/m_{Ar2} = 1$ (Fall A) diskutiert (vgl. Abbildung 5.15). Für die selbe Parameterkonfiguration wurde des Weiteren untersucht, wie sich die tangentialen und normalen Teilchenbeweglichkeiten in den Bulkphasen sowie in der Nähe der Grenzflächen verhalten (vgl. Abbildung 5.16).

Das folgende Kapitel soll nun die Frage beantworten, wie sich eine Variation der Parameterverhältnisse $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2}$ und $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2}$ auf die Teilchendynamik der Komponenten sowohl in den Bulkphasen als auch unmittelbar an der Grenzfläche auswirkt. Zusätzlich wird der Einfluss veränderter Massenverhältnisse m_{Ar1}/m_{Ar2} untersucht. Dazu werden ausgehend von den Lennard-Jones-Parametern des Falles A ($\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,0$ und $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,86$) die Teilchenbeweglichkeiten für die Verhältnisse $m_{Ar1}/m_{Ar2} = 10$ und $m_{Ar1}/m_{Ar2} = 0,1$ bestimmt. Da bei Variation von $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2}$ und $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2}$ die Lennard-Jones-Parameter der ungleichartigen Wechselwirkungen unverändert bleiben, soll im Rahmen dieser Untersuchung außerdem der bereits bekannte Sonderfall betrachtet werden, bei dem die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen

¹Analog zu Kapitel 5 wird die Minderheitskomponente, die den kleineren Molanteil der Phase darstellt, der Einfachheit halber als „gelöste Komponente“ bezeichnet. Die Mehrheitskomponente mit dem größeren Molanteil wird als „Lösungsmittelkomponente“ deklariert.

Komponenten Ar1 und Ar2 vollständig eliminiert wurden (vgl. Gleichung 6.1). Diese spezielle Konfiguration dient uns als Grenzfall, die den Einfluss der ungleichartigen Wechselwirkungen verdeutlicht. Um zu untersuchen, welchen Einfluss veränderte Wechselwirkungen auf die Selbstdiffusion ausüben, genügt es, sich exemplarisch auf einige wenige Temperaturen zu beschränken. Die Anzahl der Temperaturpunkte ist daher in den untersuchten Fällen nicht notwendigerweise einheitlich.

Zur Bestimmung der Selbstdiffusionskoeffizienten wurde der Green-Kubo-Formalismus verwendet, der die zeitlichen Geschwindigkeitsfluktuationen über Autokorrelationsfunktionen auswertet. Die Methode ist ausführlich in den Abschnitten 4.5.1 und 5.4.1 erläutert. Der Korrelationsalgorithmus wird in Anhang B beschrieben.

6.3.1 Die Selbstdiffusionskoeffizienten der Reinstoffe

Der Einfluss einer artfremden Spezies auf die Beweglichkeit eines Teilchens in einer Mischung kann nur beurteilt werden, wenn Bezugswerte aus Reinstoffsystemen vorliegen. Die Selbstdiffusionskoeffizienten der Reinstoffe wurden daher, wie bereits in Abschnitt 5.4.2 praktiziert, aus separaten Simulationen mit $N = 864$ Ar1- bzw. Ar2-Teilchen berechnet. Die ermittelten Werte, deren Temperaturabhängigkeiten durch einen Arrhenius-Ansatz entsprechend Gleichung 5.10 beschrieben wurden, sind für alle vier Fälle in Abbildung 6.12 dargestellt. Die aus den Anpassungen berechneten Parameter D_0 und E_D/k_B mit den Einheiten $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ bzw. K wurden jeweils in die dazugehörigen Diagramme der Abbildung 6.12 eingetragen.

Man erkennt, dass höhere Aktivierungsenergien E_D/k_B auf stärkere Wechselwirkungen zurückzuführen sind. Umgekehrt korrespondieren niedrige Aktivierungsenergien mit schwächeren Wechselwirkungen. Der eher hypothetische Fall D repräsentiert ein System mit gleich starken Wechselwirkungen zwischen den gleichartigen und schwächeren Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Teilchen. Die für beide Kompo-

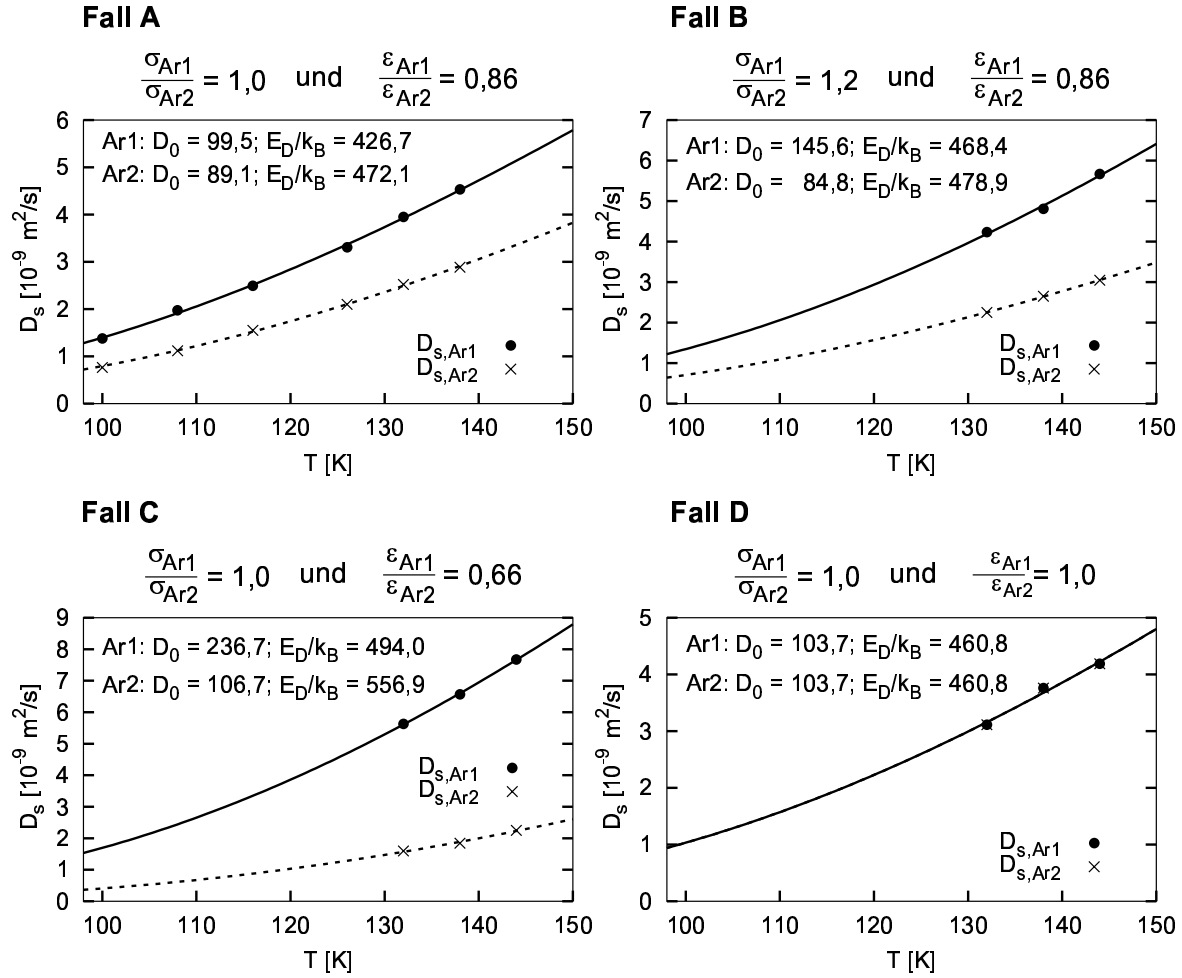


Abbildung 6.12: Selbstdiffusionskoeffizienten D_s der reinen Komponenten Ar1 und Ar2 in Abhängigkeit der Temperatur für die Parameterverhältnisse der Fälle A, B, C und D. Die Linien entsprechen angepassten Arrhenius-Funktionen der Form $D_s(T) = D_0 \exp(-E_D/k_B T)$ mit dem Vorfaktor D_0 in $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ und der Aktivierungsenergie E_D/k_B in K.

ten zu bestimmenden Selbstdiffusionskoeffizienten konnten daher aus ein und derselben Korrelationsrechnung ermittelt werden. Aus diesem Grund stimmen sowohl die Vorfaktoren D_0 als auch die Aktivierungsenergien E_D/k_B der beiden Spezies in diesem Fall exakt überein.

6.3.2 Teilchendynamik für den Fall B ($\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,2$)

Abbildung 6.13 zeigt die Selbstdiffusionskoeffizienten der Komponenten Ar1 und Ar2 in den Bulk- und Grenzflächensegmenten für die Parameterverhältnisse $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,2$ und $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,86$ (Fall B). Man stellt im Vergleich zum Fall A, in dem die Teilchen gleich groß sind ($\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,0$), keine qualitativen, sondern lediglich quantitative Unterschiede fest (vgl. Abbildung 5.15). Wie in Abschnitt 5.4.2 bereits erläutert wurde, nimmt die Beweglichkeit der Lösungsmittelteilchen mit wachsendem Anteil an gelöstem Stoff zu, da zunehmend schwache, ungleichartige Wechselwirkungen in die Phase eingeführt werden. Die gelösten Teilchen stellen eine strukturelle Störung im Gefüge des Lösungsmittels dar. Die Steigerung der Lösemittelbeweglichkeit ist für die Fälle A und B annähernd gleich ausgeprägt und beträgt je nach Temperatur bis zu 20 %. Für Ar1 ist der erhöhte Selbstdiffusionskoeffizient im Segment 4 der Abbildung 6.13 abzulesen, für Ar2 in den Segmenten 1/7.

Die Beweglichkeit der gelösten Teilchen wird dominiert von der Beweglichkeit der Lösungsmittelteilchen, die die gelösten Teilchen umschließen und ihnen so ihre Dynamik aufprägen. Die Selbstdiffusionskoeffizienten der gelösten Teilchen weichen im Fall B ($\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,2$) jedoch viel stärker von den Reinstoffwerten ab als sie es im Fall A ($\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,0$) tun. Die in der Ar1-reichen Phase gelösten Ar2-Teilchen besitzen nun aufgrund des gestiegenen Platzangebots in den Zwischenräumen der größeren Ar1-Teilchen eine im Vergleich zum Fall A höhere Beweglichkeit (Segment 4). Gleichzeitig nimmt die Selbstdiffusion der gelösten Ar1-Teilchen in der Ar2-Phase deutlich ab, da die Bewegung der großen Ar1-Teilchen in einer Umgebung aus dicht gepackten kleinen Ar2-Teilchen eingeschränkt wird (Segmente 7/1). Mit steigendem σ -Verhältnis wird ein gelöstes Ar1-Teilchen von einer immer größeren Anzahl von Ar2-Nachbarn umgeben. Um sich aus dem „Käfig“ der umgebenden Ar2-Teilchen herauszubewegen, muss es daher eine zunehmende Anzahl von Ar2-Ar2-Wechselwirkungen überwinden.

Die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion für Ar1 steigt (vgl. Abbildung 6.12).

Abbildung 6.14 zeigt die tangential und normale Teilchenbeweglichkeit der Komponenten in den Bulksegmenten 1, 4 und 7 sowie in den Grenzflächensegmenten 2, 3, 5 und 6 für den Fall B. Im Vergleich zu den Ergebnissen für das Verhältnis $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,0$ (Fall A) ist ein leicht ausgeprägteres anisotropes dynamisches Verhalten in der Nähe der Phasengrenze erkennbar (vgl. Abbildung 5.16). Die im Vergleich zu Fall A leicht höhere tangential Teilchenbeweglichkeit unmittelbar an der Grenzfläche kann ebenfalls auf die unterschiedlichen Teilchendurchmesser zurückgeführt werden. Die kleineren Ar2-Teilchen können sich freier in den Zwischenräumen der größeren Ar1-Teilchen bewegen. Auch die größeren Ar1-Teilchen bewegen sich parallel zur Grenzfläche stärker als normal dazu, weil sie von der dicht gepackten Ar2-Phase abgewiesen werden.

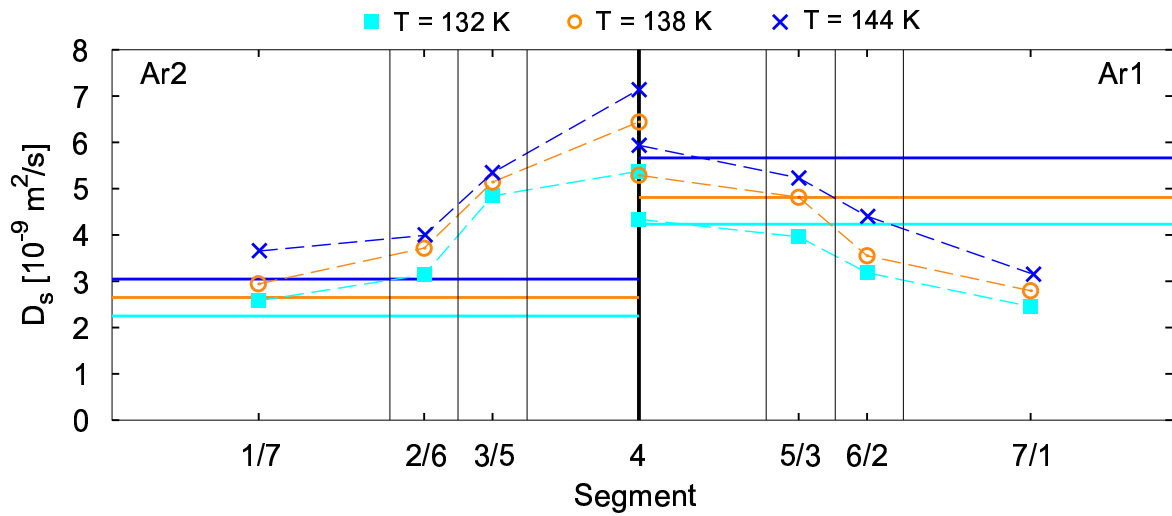


Abbildung 6.13: Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für die Komponenten Ar2 (links) und Ar1 (rechts) in den Segmenten 1 bis 7 für das Parameterverhältnis $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,2$ (Fall B). Die gestrichelten Verläufe entsprechen von unten nach oben den oberhalb des Diagramms angegebenen Temperaturwerten. Die zu den Temperaturen gehörigen Selbstdiffusionskoeffizienten der Reinstoffe sind als horizontale Linien dargestellt.

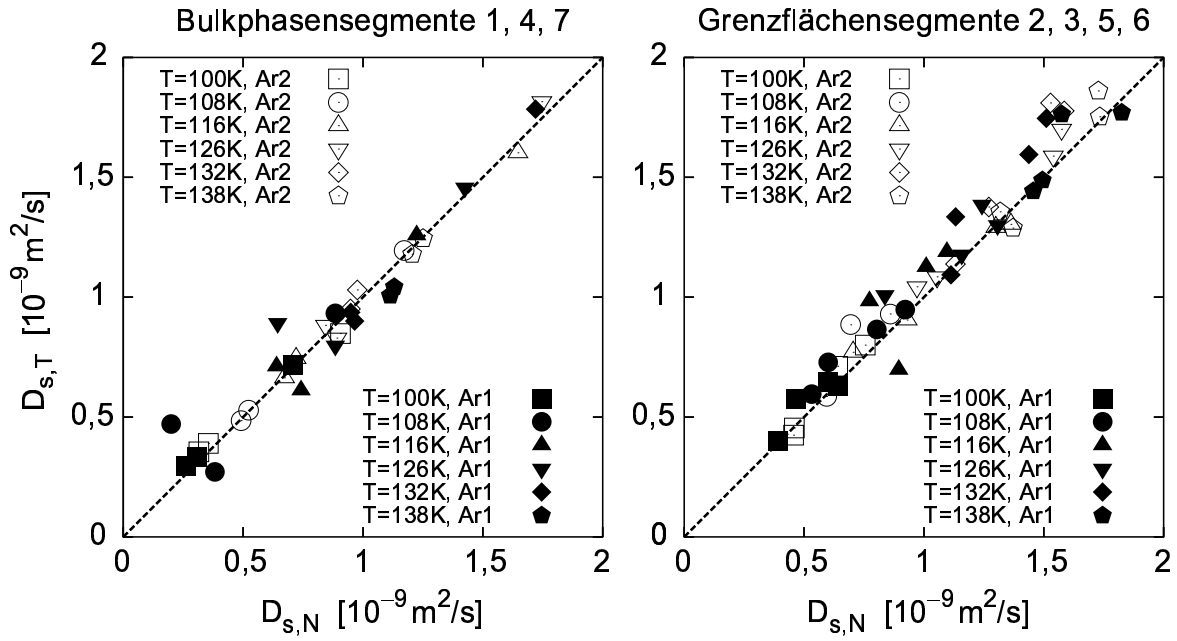


Abbildung 6.14: Die Tangentialkomponenten der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$ für das Parameterverhältnis $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,2$ (Fall B). *Links:* Ergebnisse für Ar1 und Ar2 in den Bulksegmenten 1, 4 und 7. *Rechts:* Ergebnisse für Ar1 und Ar2 in den Grenzflächensegmenten 2, 3, 5 und 6.

6.3.3 Teilchendynamik für den Fall C ($\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,66$)

Abbildung 6.15 zeigt die Selbstdiffusionskoeffizienten der Komponenten Ar1 und Ar2 in den Bulk- und Grenzflächensegmenten für die Parameterverhältnisse $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,0$ und $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,66$ (Fall C). Im Vergleich zum Fall A wurden die Wechselwirkungen zwischen den Ar2-Teilchen weiter erhöht und jene zwischen den Ar1-Teilchen im selben Maße geschwächt. Rein formal ändern sich infolge der ϵ -Variation sowohl die repulsiven als auch die attraktiven Wechselwirkungen des Lennard-Jones-Potentials. Die Steigung des repulsiven Potentialastes wird dadurch jedoch nur unwesentlich beeinflusst, die Teilchenabstoßung bleibt gewissermaßen gleich. Wie die folgende Diskussion zeigt, wirkt sich die ϵ -Änderung zum überwiegenden Teil auf die attraktiven Wechselwirkungen aus. Durch die in diesem Fall stark voneinander abweichenden attraktiven Wechselwirkungen werden die Effekte, die die Beweglichkeit der Mehrheits- und der Minderheitskomponenten bestimmen, verstärkt. Die Verschiedenartigkeit der Wechselwirkungen lässt sich unmittelbar an den unterschiedlichen Selbstdiffusionskoeffizienten der Reinstoffsysteme für Ar1 und Ar2 in Abbildung 6.15 ablesen.

Man stellt fest, dass die Selbstdiffusionskoeffizienten der Ar1-Lösemittelteilchen – mit einer Ausnahme bei der niedrigsten Temperatur ($T = 138\text{ K}$) – geringer ausfallen als die dazugehörigen Reinstoffwerte (Segment 4). Dieser Befund weicht von den Ergebnissen der bisher besprochenen Fälle ab, in denen die Ar1-Teilchen in der Mischung stets eine größere Beweglichkeit aufwiesen als in ihrer reinen Phase. Die durch die Ar2-Teilchen in die Ar1-Phase eingebrachten schwächeren Ar1-Ar2-Wechselwirkungen führen nicht wie gewohnt zu einer gegenüber den reinen Phasen erhöhten Beweglichkeit der Ar1-Teilchen. Vielmehr greift hier offensichtlich ein Effekt, der bislang nur für die Beweglichkeit der gelösten Teilchen, also der Minderheitskomponente, zutrifft: Die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Ar2-Teilchen sind nun so stark, dass sie in der Ar1-Phase partiell „Netzwerke“ ausbilden, die die Beweglichkeit der dar-

in eingebetteten Ar1-Teilchen einschränken. Dieser Effekt sollte sich mit zunehmendem Ar2-Anteil (mit zunehmender Temperatur) verstärken und mit abnehmendem Ar2-Anteil (mit abnehmender Temperatur) verkleinern. In der Tat erkennt man, dass der Selbstdiffusionskoeffizient von Ar1 bei der niedrigsten Temperatur, $T = 138\text{ K}$, zunächst nur knapp über dem Reinstoffwert liegt und dann mit steigendem Ar2-Anteil (mit steigender Temperatur) unter die Reinstoffwerte sinkt (Segment 4). Die schwachen Ar1-Ar2-Wechselwirkungen, die die Beweglichkeit der Lösemittelteilchen erhöhen, konkurrieren folglich mit dem Einfluss von bewegungshemmenden „Netzwerken“. Welcher Effekt überwiegt, ist abhängig vom Anteil gelöster Ar2-Teilchen.

Die Beweglichkeit der gelösten Ar1-Teilchen (Segment 7/1) wird unter dem Einfluss der stark wechselwirkenden Ar2-Lösungsmittelteilchen erwartungsgemäß reduziert: Die Ar2-Teilchen prägen den gelösten Ar1-Teilchen ihre Beweglichkeit auf. Wie Abbildung 6.15 zeigt, unterscheiden sich die Selbstdiffusionskoeffizienten der Ar2-Lösungsmittelteilchen (Segment 1/7) nur geringfügig von denen der gelösten Ar1-Teilchen (Segment 7/1). Entsprechendes gilt für die gelösten Ar2-Teilchen (Segment 4), die nahezu die Beweglichkeit der sie umgebenden Ar1-Teilchen angenommen haben.

Die Verminderung des ϵ -Verhältnisses von $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,86$ (Fall A) auf $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,66$ (Fall C) wirkt sich dagegen kaum erkennbar auf die anisotrope Teilchenbeweglichkeit an der Phasengrenze aus (vgl. Abbildungen 5.16 und 6.16). Die Erwartung, dass sich infolge des vergrößerten Unterschieds zwischen den gleichartigen Wechselwirkungen eine ausgeprägtere Anisotropie einstellt, konnte sich nicht bestätigen. Der Grund liegt in der Beibehaltung der ungleichartigen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten Ar1 und Ar2. Wie später in Abschnitt 6.3.5 anhand eines Sonderfalls anschaulich gezeigt wird, ist vor allem anderen die Höhe der ungleichartigen Wechselwirkungen entscheidend für das Ausmaß der anisotropen Dynamik an der Grenzfläche.

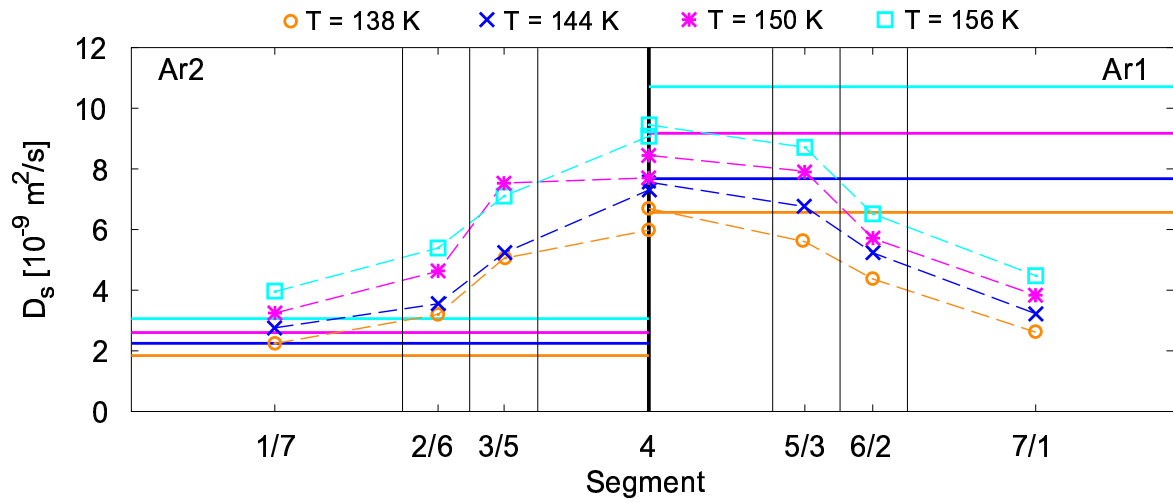


Abbildung 6.15: Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für die Komponenten Ar2 (links) und Ar1 (rechts) in den Segmenten 1 bis 7 für das Parameterverhältnis $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,66$ (Fall C). Die gestrichelten Verläufe entsprechen von unten nach oben den oberhalb des Diagramms angegebenen Temperaturwerten. Die zu den Temperaturen gehörigen Selbstdiffusionskoeffizienten der Reinstoffe sind als horizontale Linien dargestellt.

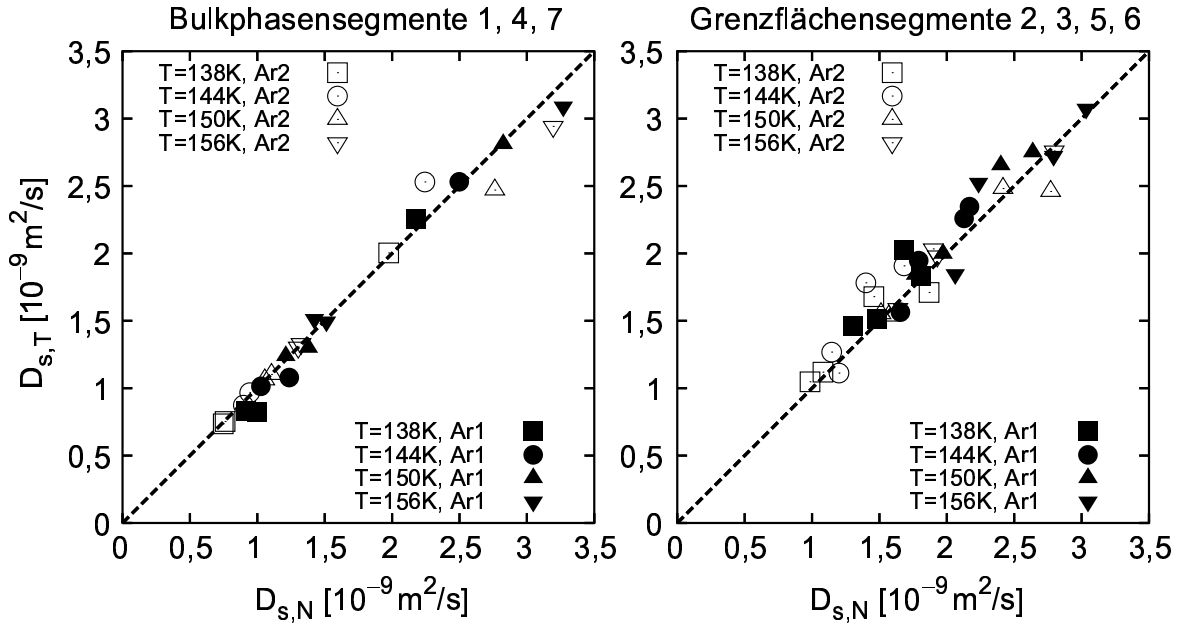


Abbildung 6.16: Die Tangentialkomponenten der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$ für das Parameterverhältnis $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,66$ (Fall C). *Links:* Ergebnisse für Ar1 und Ar2 in den Bulksegmenten 1, 4 und 7. *Rechts:* Ergebnisse für Ar1 und Ar2 in den Grenzflächensegmenten 2, 3, 5 und 6.

6.3.4 Teilchendynamik für den Fall D ($\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 1,0$)

Abbildung 6.17 zeigt, wie sich die Teilchendynamik für den hypothetischen Fall verhält, dass zwischen den gleichartigen Teilchen identische und zwischen den ungleichartigen Teilchen schwächere Wechselwirkungen vorliegen (Fall D mit $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,0$ und $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 1,0$). Die Lösungsmittelteilchen und die gelösten Teilchen unterscheiden sich nicht mehr voneinander, allein die schwachen Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten Ar1 und Ar2 bleiben bestehen, um die Koexistenz zweier aneinander grenzender und stabiler Flüssigphasen zu gewährleisten.

Da die gewissermaßen identischen Komponenten Ar1 und Ar2 ein symmetrisches Phasengleichgewicht aufweisen (vgl. Abbildung 6.3), sind in jeder Phase gleich viele artfremde Teilchen zu finden. In beide Phasen werden folglich auch gleich viele schwächere Ar1-Ar2-Wechselwirkungen eingeführt, die die Beweglichkeit der Lösemittelteilchen gegenüber jener in der reinen Phase für beide Spezies im selben Maße erhöhen. Der Selbstdiffusionskoeffizient für Ar1 in der Ar1-Phase (Segment 4) stimmt demzufolge innerhalb der statistischen Unsicherheiten mit dem Wert für Ar2 in der Ar2-Phase (Segmente 1/7) überein. Die relativen Abweichungen sind gering und betragen im Mittel weniger als 4 %.

Die gelösten Teilchen nehmen in gewohnter Weise die Beweglichkeit der sie umgebenden Lösemittelteilchen an. Die Selbstdiffusionskoeffizienten der Ar1-Teilchen in der Ar2-Phase (Segmente 7/1) nehmen gegenüber den Werten in den Reinstoffsystemen zu. Gleiches gilt selbstverständlich auch für Ar2 in der Ar1-Phase (Segment 4), da nun nicht mehr zwischen gelösten Ar1- und gelösten Ar2-Teilchen unterschieden werden kann. Die in beiden Phasen gelösten Teilchen verursachen durch die Einführung schwacher Ar1-Ar2-Wechselwirkungen eine Erhöhung der Lösemittelbeweglichkeit, die wiederum Einfluss auf die Mobilität der gelösten Teilchen ausübt.

In Abbildung 6.18 sind die tangentialen Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den

6. Struktur und Dynamik bei Variation der Modellparameter

Normalkomponenten $D_{s,N}$ für beide Spezies nach Bulkphasen- und Grenzflächensegmenten getrennt aufgetragen. Das Ausmaß der anisotropen Dynamik an der Phasengrenze ist bei niedrigeren Temperaturen mit jener in den bisher besprochenen Fällen A, B und C vergleichbar. Bei höheren Temperaturen wird die Anisotropie hingegen schwächer: Das Mittel der im rechten Teil der Abbildung 6.18 aufgetragenen Werte verlagert sich für höhere Temperaturen in die Nähe der Diagonalen. Ein derartiger Trend konnte in anderen Fällen nicht beobachtet werden. Ob dieser bei hohen Temperaturen auftretende Effekt auf die damit einhergehende große kinetische Teilchenenergie zurückzuführen ist, die eine Vorzugsbewegung in Grenzflächennähe aufhebt, ist jedoch ohne eine weitergehende Untersuchung nicht zu beantworten.

Der vorliegende Fall quasi identischer Teilchen macht deutlich, dass anisotropes dynamisches Teilchenverhalten an der Phasengrenze nicht auf die Beschaffenheit der Wechselwirkungen zwischen den gleichartigen Teilchen zurückzuführen ist, sondern ausschließlich auf die Höhe der Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Teilchen. Die Effekte, die zu diesem Befund führen, können besonders deutlich an einem Sonderfall herausgearbeitet werden, bei dem die ungleichartigen Wechselwirkungen vollständig eliminiert werden. Dieser Fall wird im folgenden Abschnitt vorgestellt.

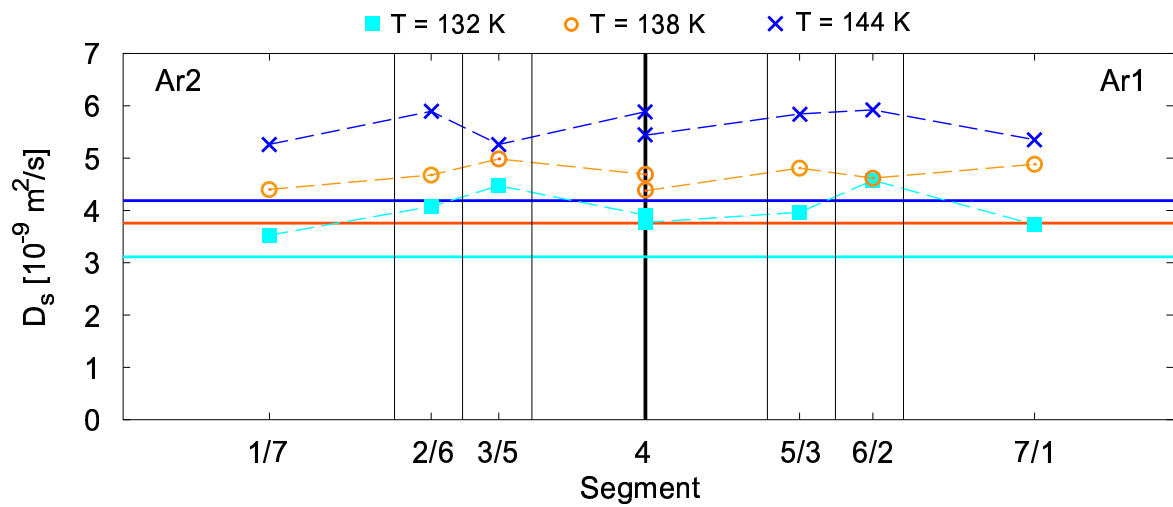


Abbildung 6.17: Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für die Komponenten Ar2 (links) und Ar1 (rechts) in den Segmenten 1 bis 7 für das Parameterverhältnis $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 1,0$ (Fall D). Die gestrichelten Verläufe entsprechen von unten nach oben den oberhalb des Diagramms angegebenen Temperaturwerten. Die zu den Temperaturen gehörigen Selbstdiffusionskoeffizienten der Reinstoffe sind als horizontale Linien dargestellt.

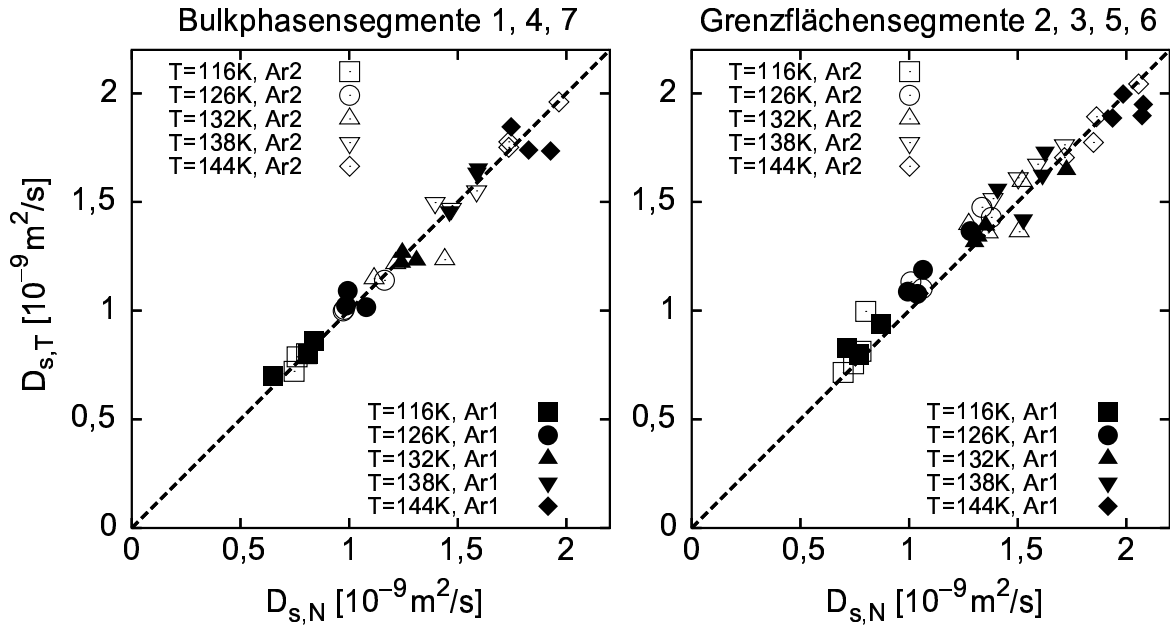


Abbildung 6.18: Die Tangentialkomponenten der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$ für das Parameterverhältnis $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 1,0$ (Fall D). *Links:* Ergebnisse für Ar1 und Ar2 in den Bulksegmenten 1, 4 und 7. *Rechts:* Ergebnisse für Ar1 und Ar2 in den Grenzflächensegmenten 2, 3, 5 und 6.

6.3.5 Teilchendynamik bei Eliminierung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen Ar1 und Ar2

Abbildung 6.21 zeigt exemplarisch für zwei Temperaturen, wie sich die Selbstdiffusionskoeffizienten im Phasengrenzsystem bei Eliminierung der Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten Ar1 und Ar2 verhalten. Die gleichartigen Wechselwirkungen (Ar1-Ar1 und Ar2-Ar2) bleiben dabei unverändert und entsprechen denen des Falles A. Die ungleichartigen Wechselwirkungen bestehen dagegen ausschließlich aus dem repulsiven Term des Lennard-Jones-Potentials (vgl. Gleichung 6.1 und Abbildung 6.6). Durch diese spezielle Wahl des Wechselwirkungsmodells erhält man ein Flüssig-flüssig-System aus zwei aneinander grenzenden reinen Phasen, die keine gegenseitige Löslichkeit mehr zulassen. Abbildung 6.19 zeigt diesbezüglich – exemplarisch für die Temperatur $T = 132\text{ K}$ – die Partialdichteprofile $\rho_{\text{Ar1}}(z)$ und $\rho_{\text{Ar2}}(z)$ sowie den Verlauf der Gesamtdichte $\rho_{\text{ges}}(z)$. Man findet im Bereich der Phasengrenze aufgrund der dort fehlenden attraktiven Wechselwirkungen eine deutlich reduzierte Gesamtdichte, deren Beschaffenheit von Stecki *et al.* [121] als „vacuous gap“ bezeichnet wird und die Gegenstand anderer Arbeiten ist [87, 127].

Bei Betrachtung der Potentialverläufe in Abbildung 6.6 lässt sich für die geringe Gesamtdichte im Phasengrenzbereich jedoch auch eine andere, äquivalente Deutung finden: Während die gleichartigen Teilchen (Ar1-Ar1 und Ar2-Ar2) sich selbst als gleich groß „wahrnehmen“, erfahren ungleichartige Teilchen (Ar1-Ar2) den jeweiligen artfremden Nachbarn als voluminöser. Weil sich dadurch effektiv weniger Teilchen im Grenzbereich aufhalten können, nimmt die Dichte zwangsläufig ab. Die fehlende Löslichkeit in den benachbarten Phasen hat im Übrigen zur Folge, dass in Abbildung 6.21 in den Segmenten 3/5 und 4 für Ar2 sowie in den Segmenten 6/2 und 7/1 für Ar1 auch keine Diffusionskoeffizienten angegeben werden können.

Abbildung 6.21 zeigt, dass die Werte der Selbstdiffusionskoeffizienten bei Annähe-

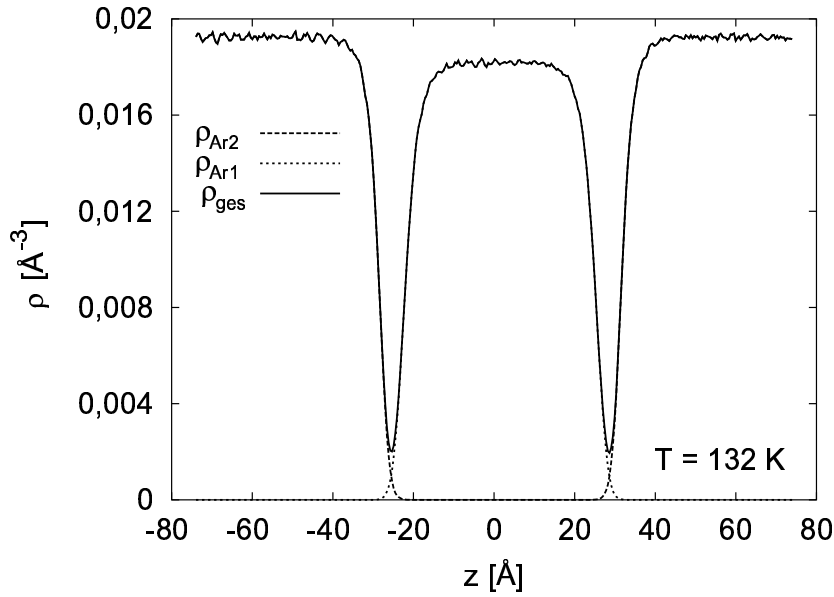


Abbildung 6.19: Partialdichteprofile $\rho_{\text{Ar1}}(z)$ und $\rho_{\text{Ar2}}(z)$ sowie Gesamtdichteverlauf $\rho_{\text{ges}}(z)$ bei Eliminierung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen Ar1 und Ar2 für die Temperatur $T = 132 \text{ K}$.

rung an die Phasengrenze auf mehr als das Doppelte ansteigen. Die Zunahme ist zum überwiegenden Teil auf eine beinahe Verdreifachung der tangentialen Diffusionskomponenten $D_{s,x}$ und $D_{s,y}$ zurückzuführen, während die Normalkomponenten $D_{s,z} = D_{s,N}$ lediglich um etwa 30 % ansteigen.

Die deutliche Erhöhung der Selbstdiffusion, sowohl der tangentialen als auch der normalen Anteile, ist insgesamt auf die an der Phasengrenze fehlenden attraktiven Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Teilchen zurückzuführen. Diese Vorstellung ist am Beispiel eines Ar2-Teilchens in Abbildung 6.20 illustriert. Anders als ein Bulkteilchen erfährt ein grenzflächennahes Teilchen eine geringere Behinderung durch sich anziehende, artfremde Nachbarn, da zwischen diesen lediglich repulsive Kräfte auftreten. Die Schranken, die im Bulk infolge der attraktiven Wechselwirkungen gebildet werden, entfallen unmittelbar an der Grenzfläche. Die erleichterte Beweglichkeit

kommt dabei vor allem in tangentialer Richtung zur Geltung, in der sich der Selbstdiffusionskoeffizient gegenüber jenem in normaler Richtung beträchtlich vergrößert. Für grenzflächennahe Teilchen stellt die jeweils artfremde Phase eine Barriere dar, ähnlich einer flexiblen Wand, die nicht durchdringt werden kann. Die Beweglichkeit tangential zu dieser Barriere ist aus diesem Grund erwartungsgemäß höher als normal dazu.

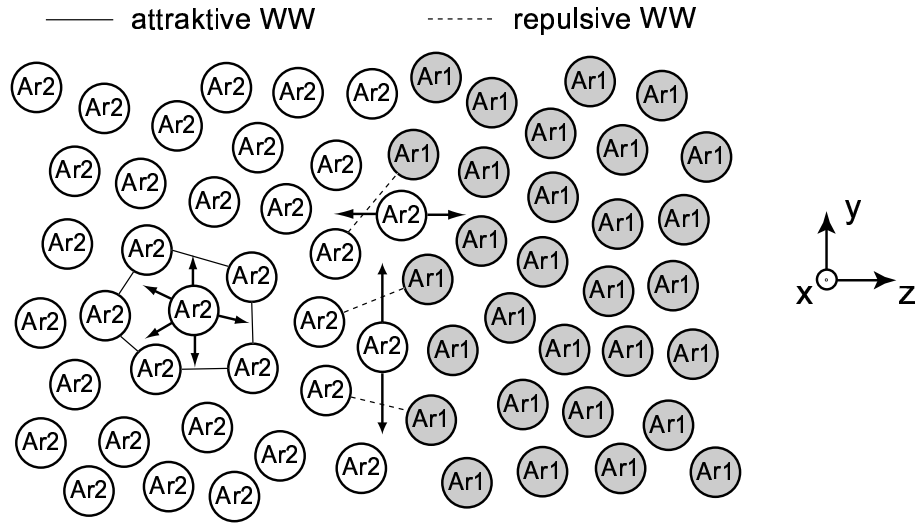


Abbildung 6.20: Schematische Darstellung der Phasengrenze zur Erklärung der Zunahme der tangentialen und normalen Selbstdiffusion an der Phasengrenze am Beispiel von Ar2.

In der Darstellung der Tangentialkomponenten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$ in Abbildung 6.22 erkennt man, dass die Selbstdiffusionskoeffizienten in den Bulksegmenten isotrop sind, während diejenigen in den Grenzflächensegmenten ein ausgeprägt anisotropes Verhalten zeigen. Für grenzflächennahe Teilchen gilt überschlägig, dass ihre Beweglichkeit parallel zur Phasengrenze etwa doppelt so groß ist als die normal dazu.

Die Effekte, die zur Erhöhung der tangentialen und normalen Selbstdiffusion grenzflächennaher Teilchen führen, konnten hier am Sonderfall ohne attraktive Wechselwir-

6. Struktur und Dynamik bei Variation der Modellparameter

kungen zwischen Ar1 und Ar2 klar herausgestellt und analysiert werden. Die Vorstellung fehlender bzw. erkennbar schwacher „attraktiver Schranken“ im Phasengrenzbereich kann generell auch auf Systeme übertragen werden, in denen die Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Teilchen kleiner sind als zwischen den gleichartigen. Beispielsweise ist dieser Erklärungsansatz auf die hier besprochenen Fälle A, B, C und D anwendbar.

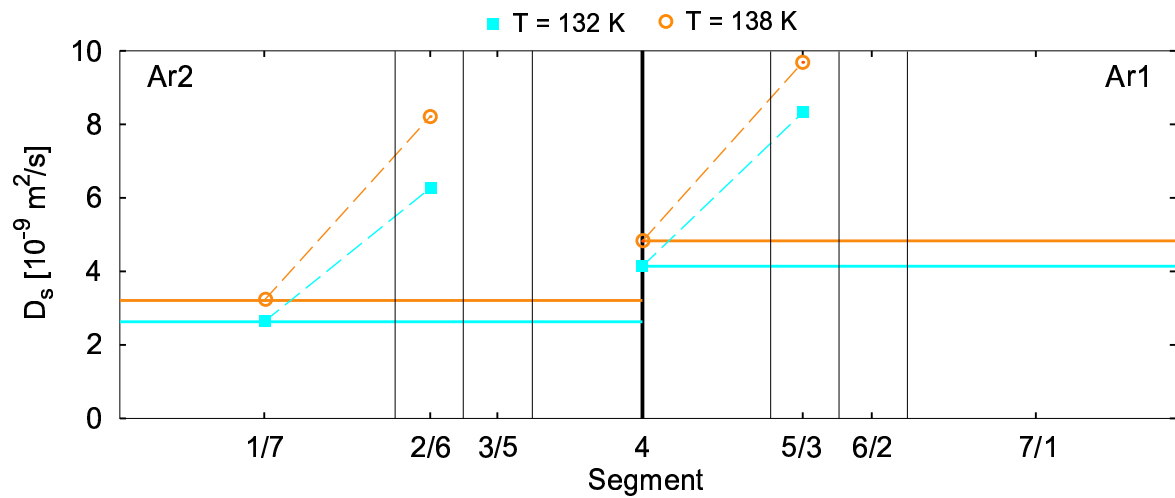


Abbildung 6.21: Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für die Komponenten Ar2 (links) und Ar1 (rechts) in den Segmenten 1/7 und 2/6 bzw. 4 und 5/3 bei Eliminierung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten für die Temperaturen $T = 132 \text{ K}$ und $T = 138 \text{ K}$. Die zu den Temperaturen gehörigen Selbstdiffusionskoeffizienten der Reinstoffe sind als horizontale Linien dargestellt.

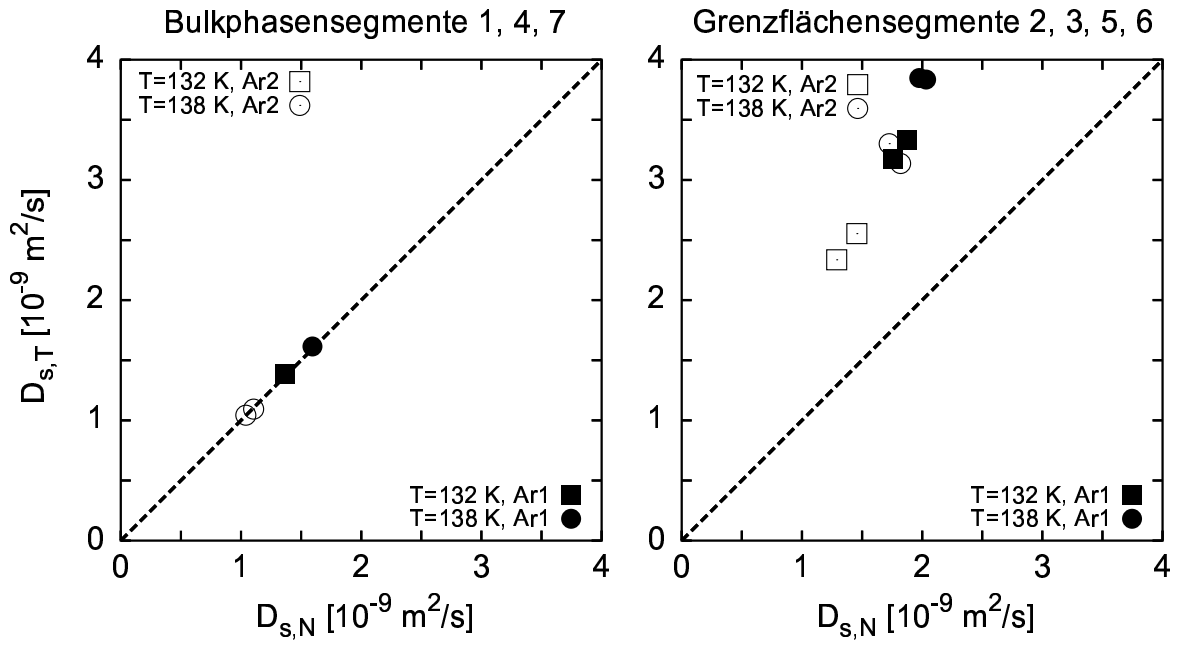


Abbildung 6.22: Die Tangentialkomponenten der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$ bei Eliminierung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten Ar1 und Ar2. *Links:* Ergebnisse für Ar1 und Ar2 in den Bulksegmenten 1, 4 und 7. *Rechts:* Ergebnisse für Ar1 und Ar2 in den Grenzflächensegmenten 2, 3, 5 und 6.

6.4 Variation der Teilchenmassen

In den folgenden beiden Abschnitten 6.4.1 und 6.4.2 wird exemplarisch an zwei Temperaturen untersucht, wie das dynamische Verhalten der Komponenten auf eine Änderung der Teilchenmassen m_{Ar1} und m_{Ar2} reagiert. Wir gehen dazu von den Wechselwirkungsparametern des Falles A in Tabelle 6.1 aus und setzen im ersten Abschnitt die Teilchenmasse der stärker wechselwirkenden Komponente Ar2 auf $m_{\text{Ar2}} = 26,63$ a.m.u. Die Masse der schwächer wechselwirkenden Komponente Ar1 wird um den Faktor 10 höher angesetzt, so dass das Verhältnis $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 10$ beträgt. Im darauf folgenden Abschnitt wird der umgekehrte Fall $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 0,1$ untersucht.

Da sich die zu untersuchenden Effekte bei geringeren Massendifferenzen nicht deutlich gezeigt haben, war es notwendig, stark voneinander abweichende Teilchenmassen zu wählen. An dieser Stelle sei ausdrücklich betont, dass eine Variation der Massen weder einen Einfluss auf das thermodynamische Phasengleichgewicht noch auf andere strukturelle Eigenschaften des Systems hat. Die Thermodynamik, die in diesem Zusammenhang treffender als Thermostatik bezeichnet wird, betrachtet keine Massen! Das Flüssig-flüssig-Gleichgewicht wird somit – unabhängig davon, welche Massen den Teilchen Ar1 und Ar2 zugeordnet werden – von den Binodalkurven des Falles A in Abbildung 6.2 beschrieben.

6.4.1 Teilchendynamik für das Verhältnis $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 10$

Abbildung 6.23 zeigt in gewohnter Weise die Selbstdiffusionskoeffizienten D_s beider Komponenten des Flüssig-flüssig-Systems im Vergleich zu den Reinstoffwerten, die hier wieder in Form horizontaler Linien dargestellt sind. Die Selbstdiffusionskoeffizienten der Ar2- (Segmente 1/7) und der Ar1-Lösemittelteilchen (Segment 4) liegen infolge der Einführung schwacher Ar1-Ar2-Wechselwirkungen – bis auf den einen Fall der Ar1-

Teilchen bei $T = 108 \text{ K}$ – knapp über den Referenzwerten der Reinstoffsysteme. Hinsichtlich der Lösemittelbeweglichkeit sind somit kaum Unterschiede zur Konfiguration mit identischen Teilchenmassen zu erkennen (vgl. Abbildung 5.15). Dagegen macht sich das veränderte Massenverhältnis bei der Beweglichkeit der gelösten Teilchen deutlich bemerkbar. Die schweren Ar1-Teilchen, die in der Ar2-reichen Phase von 10-fach leichteren Ar2-Teilchen umgeben sind (Segment 7/1), weisen eine beträchtlich gesteigerte Beweglichkeit auf. Ihre Selbstdiffusionskoeffizienten sind verglichen mit den Reinstoffwerten rund doppelt so groß und ungefähr mit den Werten der Ar2-Lösemittelteilchen vergleichbar. Gerade umgekehrt verhält es sich mit den leichteren Ar2-Teilchen in der Ar1-reichen Phase (Segment 4). Die schweren Ar1-Teilchen behindern infolge ihrer Trägheit die Beweglichkeit der gelösten Ar2-Teilchen.

Abbildung 6.24 zeigt, dass sich eine Änderung des Massenverhältnisses $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}}$ nicht auf das anisotrope dynamische Verhalten an der Phasengrenze auswirkt, es insbesondere nicht vergrößert. Zwar ist in den Bulksegmenten eine leichte Anisotropie auszumachen, diese erscheint jedoch ebenso ausgeprägt zu sein wie im Fall A, in dem die Spezies identische Massen besitzen (vgl. Abbildung 5.16).

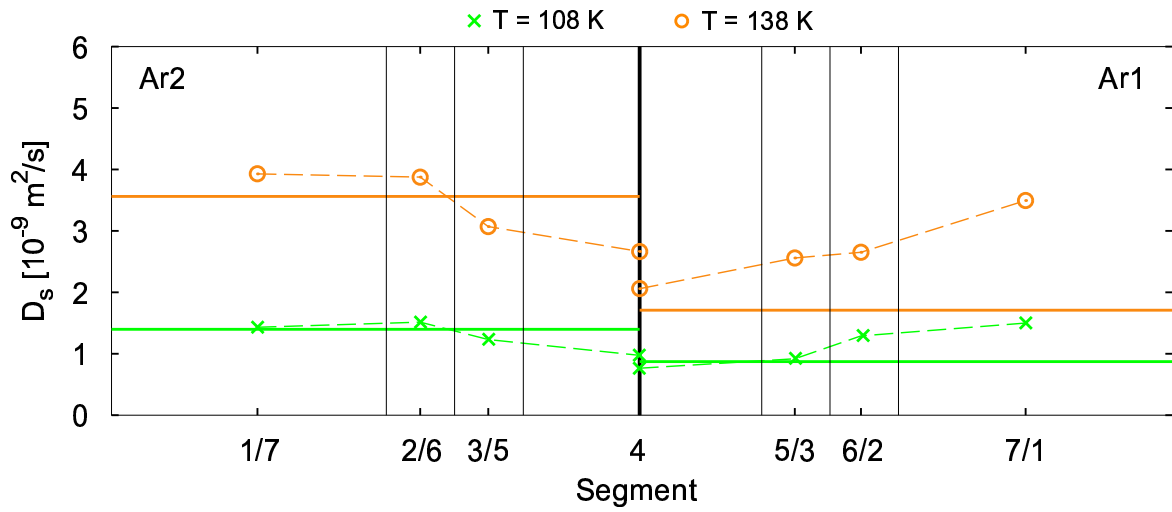


Abbildung 6.23: Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für die Komponenten Ar2 (links) und Ar1 (rechts) in den Segmenten 1 bis 7 für das Massenverhältnis $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 10$. Die gestrichelten Verläufe entsprechen von unten nach oben den oberhalb des Diagramms angegebenen Temperaturwerten. Die zu den Temperaturen gehörigen Selbstdiffusionskoeffizienten der Reinstoffe sind als horizontale Linien dargestellt.

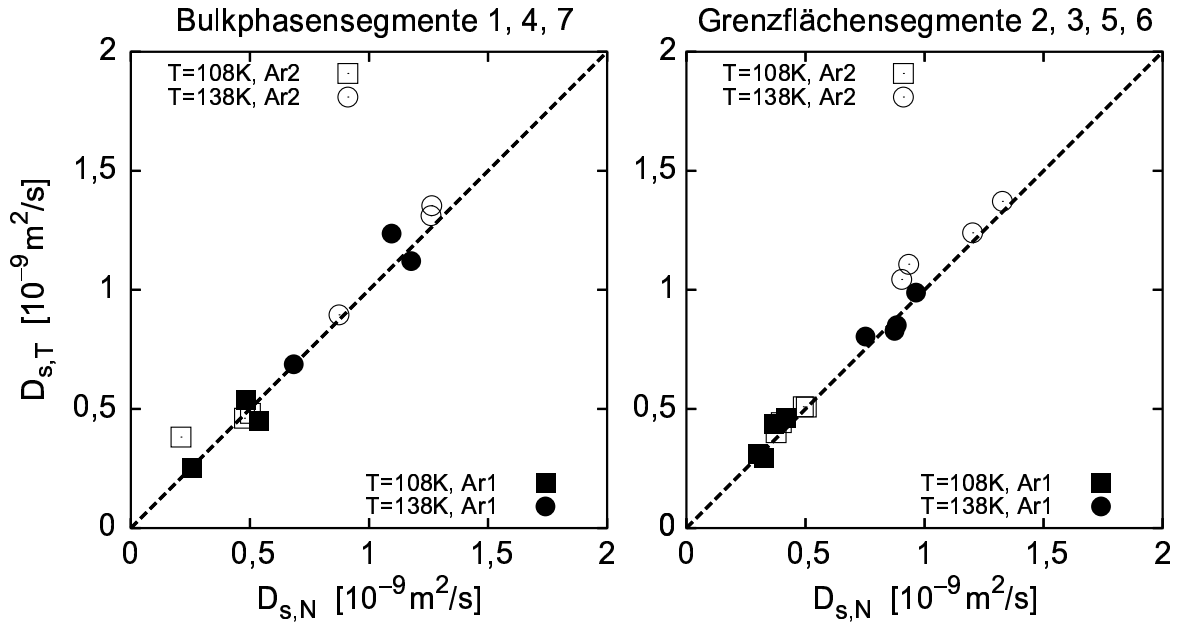


Abbildung 6.24: Die Tangentialkomponenten der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$ für das Massenverhältnis $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 10$. *Links:* Ergebnisse für Ar1 und Ar2 in den Bulksegmenten 1, 4 und 7. *Rechts:* Ergebnisse für Ar1 und Ar2 in den Grenzflächensegmenten 2, 3, 5 und 6.

6.4.2 Teilchendynamik für das Verhältnis $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 0,1$

Für das Massenverhältnis $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 0,1$ ergeben sich die in Abbildung 6.25 dargestellten Selbstdiffusionskoeffizienten D_s . Die Selbstdiffusionskoeffizienten der Teilchen in den Reinstoffsystemen sind wie gewohnt in Form horizontaler Linien in das Diagramm eingetragen. Die 10-fach größere Masse, die nun den stärker wechselwirkenden Ar2-Teilchen zugeschrieben wird, vermindert zusätzlich deren ohnehin schon kleinen Selbstdiffusionskoeffizienten. Der umgekehrte Effekt trifft für die Ar1-Teilchen zu, die jetzt sowohl die kleineren Massen als auch die schwächeren Wechselwirkungen besitzen und damit beweglicher werden.

Die Selbstdiffusionskoeffizienten der Ar1- (Segment 4) und der Ar2-Lösemittelteilchen (Segmente 1/7) stimmen mit den Reinstoffwerten – bis auf den Fall der Ar2-Teilchen bei $T = 138\text{ K}$ – nahezu überein. Die Präsenz gelöster artfremder Teilchen hat in diesem Fall kaum einen Einfluss auf die Dynamik der Lösungsmittelkomponenten. Die durch die Minderheitskomponenten eingeführten schwächeren Ar1-Ar2-Wechselwirkungen werden durch den Masseneffekt nahezu vollständig überlagert. Es ist zu vermuten, dass Abweichungen zwischen dem Diffusionskoeffizienten in der reinen und in der gemischten Phase erst bei höheren Molanteilen des gelösten Stoffes auftreten.

Die Beweglichkeit der in der Ar2-reichen Phase gelösten leichteren Ar1-Teilchen wird durch die Trägheit der schweren Ar2-Nachbarn fast vollständig bestimmt (Segment 7/1). Die gelösten Ar1-Teilchen nehmen nahezu komplett die Beweglichkeit der sie umgebenden Ar2-Teilchen an. Ihre Selbstdiffusionskoeffizienten betragen weniger als ein Drittel des Reinstoffwerts. Für die in der Ar1-Phase gelösten Ar2-Teilchen gilt entsprechendes nur bei der niedrigeren Temperatur. Bei $T = 108\text{ K}$ passen sich die gelösten schweren Ar2-Teilchen der Bewegung der leichteren Ar1-Lösemittelteilchen ungefähr an (Segment 4). Für die höhere Temperatur, $T = 138\text{ K}$, gilt diese Übereinstimmung nicht

6. Struktur und Dynamik bei Variation der Modellparameter

mehr, da sich durch die gestiegene Löslichkeit der Masseneffekt bemerkbar macht.

Abbildung 6.26 wiederholt das Ergebnis aus Abschnitt 6.4.1: Eine Änderung der Teilchenmassen m_{Ar1} und m_{Ar2} wirkt sich nicht auf das Verhältnis von tangentialer zu normaler Beweglichkeit aus.

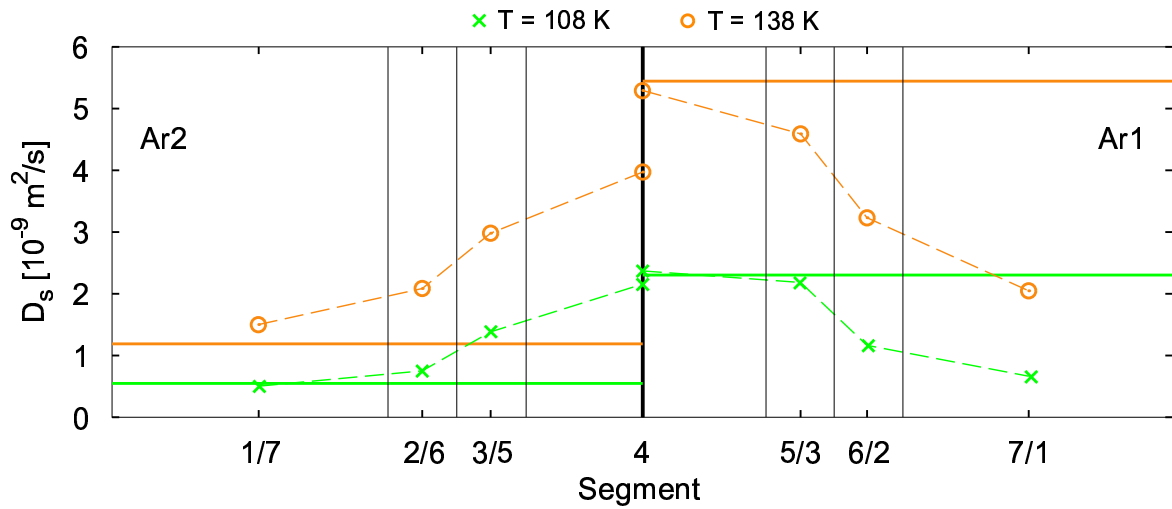


Abbildung 6.25: Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für die Komponenten Ar2 (links) und Ar1 (rechts) in den Segmenten 1 bis 7 für das Massenverhältnis $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 0,1$. Die gestrichelten Verläufe entsprechen von unten nach oben den oberhalb des Diagramms angegebenen Temperaturwerten. Die zu den Temperaturen gehörigen Selbstdiffusionskoeffizienten der Reinstoffe sind als horizontale Linien dargestellt.

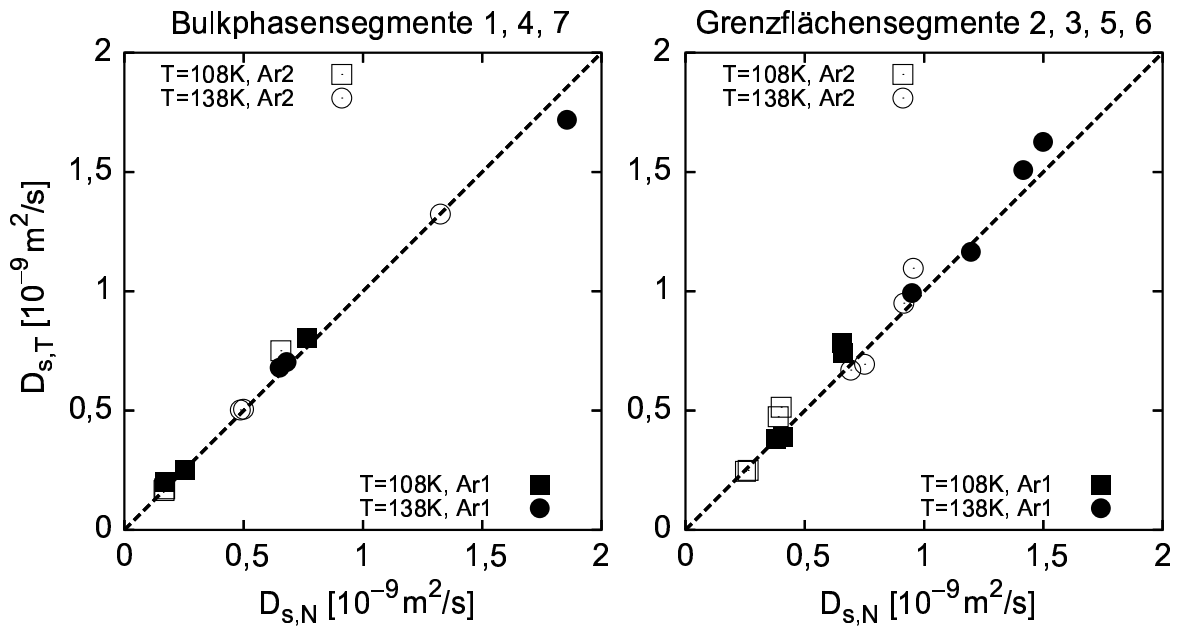


Abbildung 6.26: Die Tangentialkomponenten der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$ für das Massenverhältnis $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 0,1$. *Links:* Ergebnisse für Ar1 und Ar2 in den Bulksegmenten 1, 4 und 7. *Rechts:* Ergebnisse für Ar1 und Ar2 in den Grenzflächensegmenten 2, 3, 5 und 6.

6.4.3 Zusammenhang zwischen Teilchenmasse und Selbstdiffusionskoeffizient

Die Abhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten von der Teilchenmasse soll im Folgenden etwas näher beleuchtet werden. Bereits aus der kinetischen Gastheorie ist bekannt [5], dass sich der Selbstdiffusionskoeffizient einer Komponente, beispielsweise von Ar1, antiproportional zur Wurzel der Teilchenmasse m_{Ar1} verhält:

$$D_{s,\text{Ar1}} \propto \frac{1}{\sqrt{m_{\text{Ar1}}}} . \quad (6.2)$$

Setzt man die Selbstdiffusionskoeffizienten der Komponenten Ar1 und Ar2, die nun unterschiedliche Massen besitzen sollen, ins Verhältnis, so ergibt sich mit Gleichung 6.2 die Beziehung:

$$\frac{D_{s,\text{Ar1}}}{D_{s,\text{Ar2}}} = \left(\frac{D_{s,\text{Ar1}}}{D_{s,\text{Ar2}}} \right)^\circ \sqrt{\frac{m_{\text{Ar2}}}{m_{\text{Ar1}}}} . \quad (6.3)$$

Der Ausdruck $(D_{s,\text{Ar1}}/D_{s,\text{Ar2}})^\circ$ bezeichnet dabei das Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten, wenn die Komponenten Ar1 und Ar2 die gleichen Massen besitzen. Anhand der Selbstdiffusionskoeffizienten der Reinstoffsysteme, die aus den Untersuchungen der Massenverhältnisse $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 0,1$, $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 1$ und $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 10$ sowie der verschiedenen Temperaturen vorlagen, wird im Folgenden überprüft, inwieweit Gleichung 6.3 auf die hier vorliegenden Ergebnisse anwendbar ist. Wie in Tabelle 6.2 zu sehen ist, stimmen linke und rechte Seite der Gleichung 6.3 bis auf eine Ausnahme mit einer Abweichung von 19 % ausreichend gut überein. Das Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten für zwei Komponenten unterschiedlicher Masse lässt sich folglich aus dem Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten bei gleichen Massen und der Wurzel aus dem Massenverhältnis abschätzen. Dieses Ergebnis ist beachtenswert, wenn man sich vor Augen führt, dass Gleichung 6.3 aus der kinetischen Gastheorie resultiert, in der keine potentiellen Energien und keine dichten Fluide auftreten.

6. Struktur und Dynamik bei Variation der Modellparameter

		$\frac{D_{s,\text{Ar1}}}{D_{s,\text{Ar2}}}$	$\left(\frac{D_{s,\text{Ar1}}}{D_{s,\text{Ar2}}}\right)^\circ \sqrt{\frac{m_{\text{Ar2}}}{m_{\text{Ar1}}}}$	rel. Abweichung [%]
$\frac{m_{\text{Ar1}}}{m_{\text{Ar2}}} = 10$	$T = 108 \text{ K}$	0,64	0,57	11
	$T = 138 \text{ K}$	0,47	0,49	4
$\frac{m_{\text{Ar1}}}{m_{\text{Ar2}}} = 0,1$	$T = 108 \text{ K}$	4,6	5,7	19
	$T = 138 \text{ K}$	4,5	4,9	8

Tabelle 6.2: Zur Berechnung des Verhältnisses $D_{s,\text{Ar1}}/D_{s,\text{Ar2}}$ der Selbstdiffusionskoeffizienten in den reinen Phasen aus dem Verhältnis $D_{s,\text{Ar1}}^\circ/D_{s,\text{Ar2}}^\circ$ bei gleichen Komponentenmassen m_{Ar1} und m_{Ar2} .

6.5 Resümee

Das vorangegangene Kapitel behandelt zum einen den Einfluss der Lennard-Jones-Modellparameter auf charakteristische strukturelle und dynamische Eigenschaften des Flüssig-flüssig-Phasengrenzsystems. Zum anderen wurde untersucht, wie sich eine Änderung der Komponentenmassen auf das dynamische Teilchenverhalten sowohl in den Bulkphasen als auch in Grenzflächennähe auswirkt.

Im ersten Teil des Kapitels wurde anhand der Gleichgewichtszusammensetzungen, der Phasengrenzicken und der Grenzflächenspannungen der Einfluss verschiedener Parameterverhältnisse $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}}$ und $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$ auf typische strukturelle Größen des Phasengrenzsystems untersucht. Die sich einstellenden Eigenschaftsänderungen konnten aufgrund des einfachen Wechselwirkungsmodells eindeutig bestimmten geometrischen oder energetischen Ursachen zugeordnet werden.

Das dynamische Teilchenverhalten, das anhand des Selbstdiffusionskoeffizienten untersucht wurde, reagiert – anders als die strukturellen Größen – sowohl auf eine Variation der Lennard-Jones-Parameter als auch auf eine Änderung der Teilchenmassen. Die

Beurteilung der Teilchenbeweglichkeit erfolgt dabei entweder aus Sicht der Lösungsmittelteilchen (Mehrheitskomponente) oder aus Sicht der gelösten Teilchen (Minderheitskomponente). Für die Bewertung der Selbstdiffusionskoeffizienten in der Mischung sind Bezugswerte notwendig, die in Reinstoffsystemen bei entsprechenden Temperaturen ermittelt wurden. Bezüglich der Mehrheitskomponente konnte folgendes festgestellt werden: Die Selbstdiffusionskoeffizienten der Lösemittelteilchen sind in der Regel höher als die entsprechenden Reinstoffwerte, da durch die Lösung artfremder Teilchen schwache Ar1-Ar2-Wechselwirkungen in die Lösungsmittelphase eingeführt werden. Eine Ausnahme tritt jedoch dann auf, wenn sehr viele, extrem starke attraktive Wechselwirkungen in eine Phase aus schwach wechselwirkenden Teilchen eingebracht werden. Die stark wechselwirkenden, gelösten Teilchen bilden dann „Netzwerke“ aus, die die schwach wechselwirkenden Teilchen in ihrer Beweglichkeit einschränken. Das dynamische Verhalten der gelösten Teilchen wird vor allem von der Beweglichkeit der die umgebenden Lösemittelteilchen dominiert: Die gelösten Teilchen sind in eine Nachbarschaft aus Lösemittelteilchen eingebettet und müssen somit der Bewegung der Nachbarpartikel weitgehend folgen. Bezüglich des anisotropen dynamischen Teilchenverhaltens in der Nähe der Grenzfläche wurde festgestellt, dass das Ausmaß der Anisotropie ausschließlich von der Höhe der Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten abhängt. Es hat sich insbesondere gezeigt, dass sich die Anisotropie weder durch eine Änderung der Wechselwirkungen zwischen den gleichartigen Komponenten noch durch eine Variation der Teilchenmassen beeinflussen lässt.

6. *Struktur und Dynamik bei Variation der Modellparameter*

Kapitel 7

Zusammenfassung

Betrachtet man die in den Ingenieurwissenschaften gängigen Modellansätze zur Beschreibung von Stoffübergangsprozessen in Flüssig-flüssig-Systemen, so fällt die allzu vereinfachte Darstellung der Grenzfläche auf. Obwohl schon seit Poisson und van der Waals [128] bekannt ist, dass sich der Übergang zwischen zwei fluiden Phasen nicht sprunghaft, sondern kontinuierlich vollzieht, wird die Phasengrenze nach wie vor idealisiert als zweidimensionale Fläche beschrieben. Die Phasengrenze figuriert in diesen Modellen lediglich als eine Diskontinuität. Sie nimmt nicht aktiv am Stoffübergangsprozess teil, da ihr keine eigenen, inhärenten Eigenschaften, insbesondere keine strukturellen Merkmale, zugeschrieben werden. Etwaige Durchtrittswiderstände oder Übergangsmechanismen, die einer molekularen Beschreibung bedürfen, können so nicht berücksichtigt werden.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Vorstellung von Flüssig-flüssig-Phasengrenzen mit Hilfe molekulardynamischer Simulationen zu verbessern. Zu diesem Zweck werden charakteristische strukturelle und dynamische Eigenschaften eines modellhaften Flüssig-flüssig-Phasengrenzsystems bestehend aus Lennard-Jones-Teilchen untersucht. Der modellhafte Zugang ist bewusst gewählt, da in der vorliegenden Ar-

7. Zusammenfassung

beit lediglich eine qualitative Beurteilung der Phasengrenze erfolgen soll.

Die Arbeit befasst sich zunächst mit den Prinzipien der statistischen Mechanik, die die Basis der molekularen Simulationen bildet. Das grundlegende Konzept der statistischen Mechanik besteht darin, makroskopische Zustandsgrößen aus einer Mittelung repräsentativer Mikrozustände eines atomistisch-mechanischen Systems zu gewinnen. Diese Mikrozustände oder Konfigurationen müssen dabei mit dem von außen auferlegten, thermodynamisch definierbaren Makrozustand verträglich sein. Zum Auffinden repräsentativer Konfigurationen werden zwei Methoden vorgestellt: Das Monte-Carlo-Verfahren durchsucht den Phasenraum unter Verwendung stochastischer Elemente nach repräsentativen Konfigurationen, die über ein Ortsmittel in die interessierende makroskopische Größe übersetzt werden. Molekulardynamiksimulationen hingegen verwenden zur Erzeugung geeigneter Konfigurationen dynamische Bewegungsgleichungen. Die makroskopische Zustandsgröße folgt hier aus einer Zeit- und/oder Ortsmittelung. Molekulardynamische Simulationen bieten im Gegensatz zu Monte-Carlo-Verfahren zusätzlich den Vorteil, dynamische Eigenschaften berechnen zu können. Da in dieser Arbeit sowohl die strukturelle als auch die dynamische Beschaffenheit flüssiger Grenzflächen untersucht werden soll, werden molekulardynamische Simulationen verwendet.

Das in dieser Arbeit untersuchte Simulationssystem besteht aus den Modellkomponenten Ar1 und Ar2, die über ein klassisches Lennard-Jones-Potential miteinander wechselwirken. Dieses zweiparametrische Potential ist in der Lage, sowohl die Struktur als auch die Dynamik einfacher, kugelsymmetrischer Moleküle abzubilden. Die Potentialparameter für die Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Teilchen werden dabei aus den häufig verwendeten Lorentz-Berthelot-Mischungsregeln ermittelt. Um stabile heterogene Flüssig-flüssig-Phasengrenzsysteme zu realisieren, müssen die Ar1-Ar2-Wechselwirkungen über einen Vorfaktor in der Berthelot-Regel künstlich erniedrigt werden. Die schwächsten Wechselwirkungen des Systems treten damit zwischen den ungleichartigen Teilchen auf.

Zur Untersuchung des Flüssig-flüssig-Phasengrenzsystems wird ein Systemaufbau gewählt, bei dem zwei äußere Ar2-reiche Phasen eine mittlere Ar1-reiche Phase umschließen. Das System bildet somit zwei gleiche planare Flüssig-flüssig-Grenzflächen ab. Im ersten Teil der Untersuchung werden für einen festen Satz an Modellparametern charakteristische strukturelle und dynamische Eigenschaften des Phasengrenzsystems untersucht. Der zweite Teil beschäftigt sich dann mit der Frage, wie diese Eigenschaften auf eine Änderung wesentlicher Modellparameter reagieren.

Zu den untersuchten strukturellen Eigenschaften des Phasengrenzsystems zählen Phasengleichgewichte, Phasengrenzstrukturen in Form von Partialdichteprofilen und Phasengrenzstärken sowie Grenzflächenspannungen. Die Phasengleichgewichtswerte sowie die Phasengrenzstärken werden aus der Anpassung einer Tangens-hyperbolicus-Funktion mit vier freien Parametern an die Partialdichteprofile gewonnen. Die so ermittelten Phasengrenzstärken entsprechen der Gesamtausdehnung des Grenzbereichs. Sie umfassen damit sowohl die intrinsische Dicke infolge von Bulkfluktuationen als auch die Aufweitung aufgrund von Kapillarwellen. Da die Grenzflächenspannungswerte für die einzelnen Temperaturen aus getrennten Rechnungen bekannt sind und die minimalen bzw. maximalen Wellenlängen, die im System auftreten, abgeschätzt werden können, lassen sich mit Hilfe der Kapillarwellentheorie diese beiden Anteile bestimmen. Die Temperaturabhängigkeit der intrinsischen Phasengrenzstärke sollte funktional über ein universelles Potenzgesetz beschrieben werden können, das ursprünglich die Temperaturabhängigkeit der Dichtefluktuationen beschreibt. Der aus der Anpassung ermittelte kritische Exponent weicht jedoch vom experimentellen Wert ab. Es wurde die Vermutung geäußert, dass das universelle Potenzgesetz weit weg vom kritischen Punkt seine Gültigkeit verliert und somit nicht über einen weiten Temperaturbereich eingesetzt werden kann.

Die Grenzflächenspannungen werden in dieser Arbeit über zwei verschiedene Verfahren berechnet: Die Virialroute geht von der thermodynamischen Definition der

7. Zusammenfassung

Grenzflächenspannung aus, die mechanische Route deutet die Grenzflächenspannung hingegen mechanisch über die Arbeit, die eine isochore Deformation der Grenzfläche erfordert. Beide Verfahren liefern innerhalb der statistischen Fluktuationen gleiche Ergebnisse. Die mechanische Route ist jedoch aufwändiger, da zunächst die Normal- und Tangentialdruckprofile im Phasengrenzsystem ermittelt werden müssen. Die Temperaturabhängigkeit der Grenzflächenspannung wird im Gegensatz zur intrinsischen Phasengrenzdicke sehr gut über ein universelles Potenzgesetz beschrieben. Die Abweichung des aus der Anpassung ermittelten kritischen Exponenten vom experimentellen Wert beträgt in diesem Fall nur wenige Prozent.

Das dynamische Teilchenverhalten wurde mittels Selbstdiffusionskoeffizienten untersucht, die über das Green-Kubo-Verfahren aus der Auswertung zeitlicher Geschwindigkeitsfluktuationen gewonnen wurden. Es wurde festgestellt, dass sich die Beweglichkeit der Teilchen in der Mischung zum Teil erheblich von der in der reinen Phase unterscheidet. Die Beweglichkeit der Lösemittelteilchen (Mehrheitskomponente) nimmt infolge der Einführung von schwachen Wechselwirkungen durch die artfremde, gelöste Komponente in der Regel zu. Es kann jedoch zu einer Ausnahme kommen, wenn die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den gelösten Teilchen zu stark werden. Die gelösten Teilchen bilden dann „Netzwerke“ aus, die die schwächer wechselwirkenden Lösemittelteilchen in ihrer Beweglichkeit behindern. Die Untersuchung hat weiterhin gezeigt, dass das dynamische Verhalten der gelösten Teilchen (Minderheitskomponente) in erheblichem Maße von der Beweglichkeit der Lösemittelteilchen abhängig ist: Die gelösten Teilchen werden von den Lösemittelteilchen umschlossen und tendieren dazu, deren Beweglichkeit anzunehmen. Die Selbstdiffusion von schwach wechselwirkenden Teilchen in einer Umgebung aus Teilchen mit starken Wechselwirkungen wird dadurch verringert. Umgekehrtes gilt für stark wechselwirkende Teilchen in einer schwach wechselwirkenden Umgebung. Das dynamische Verhalten der Teilchen kann dabei generell über eine Änderung der Wechselwirkungsparameter oder über eine Variation der

Teilchenmassen gesteuert werden. Der Einfluss beider Mechanismen auf die Teilchenbeweglichkeit von Lösemittelteilchen und gelösten Teilchen wurde im Rahmen einer Parameterstudie untersucht.

Über eine räumliche Unterteilung des Phasengrenzsystems in einzelne Segmente konnte das dynamische Teilchenverhalten in den Bulkphasen von dem in Grenzflächennähe unterschieden werden. An dieser Stelle war besonders von Interesse, ob der heterogene Phasengrenzbereich ein anisotropes dynamisches Teilchenverhalten hervorruft. Eine getrennte Berechnung der Selbstdiffusionskoeffizienten tangential und normal zur Grenzfläche hat ergeben, dass grenzflächennahe Teilchen eine höhere Beweglichkeit tangential als normal zur Grenzfläche haben. Die Beweglichkeit der Bulkteilchen blieb hingegen gleichzeitig richtungsunabhängig. Insbesondere konnte in diesem Zusammenhang keine Fernwirkung des heterogenen Phasengrenzbereichs auf die Bulkphasen beobachtet werden. Durch Variationen verschiedener Modellparameter wurde festgestellt, dass das Ausmaß der anisotropen Teilchendynamik an der Grenzfläche ausschließlich von der Höhe der Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Teilchen abhängt. Je schwächer diese Wechselwirkungen sind, desto weniger können sie die tangentialle Beweglichkeit grenzflächennaher Teilchen behindern. Bei vollständiger Eliminierung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Teilchen entfallen diese Barrieren sogar völlig. Die Selbstdiffusion ist dann für grenzflächennahe Teilchen in tangentialer Richtung rund doppelt so groß wie normal zur Grenzfläche.

Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit dem Einfluss der Modellparameter auf die strukturelle Beschaffenheit des Phasengrenzsystems. Anhand von vier Fällen wurde untersucht, wie sich Änderungen der Lennard-Jones-Parameter auf das Phasengleichgewicht, die Phasengrenzdicken und die Grenzflächenspannung auswirken. Die festgestellten Eigenschaftsänderungen konnten aufgrund des einfachen Wechselwirkungsmodells eindeutig bestimmten geometrischen oder energetischen Ursachen zugeordnet werden.

7. Zusammenfassung

Anhang A

Zusammenhang zwischen Einstein- und Green-Kubo-Relationen

Die Einstein-Relationen können über mathematische Umformungen in Green-Kubo-Gleichungen überführt werden. Ausgehend von der zeitlichen Ableitung der dynamischen Variablen $\dot{\mathcal{A}}(t) = d\mathcal{A}/dt$ lässt sich formulieren:

$$\mathcal{A}(t) - \mathcal{A}(0) = \int_0^t dt' \dot{\mathcal{A}}(t') . \quad (\text{A.1})$$

Die untere Integrationsgrenze 0 steht für den jeweiligen Ursprungszeitpunkt, t für die zeitliche Differenz zwischen zwei Zeitpunkten. Durch Quadrieren und Mitteln über alle Ursprungszeiten erhält man die mittlere quadratische Versetzung $\text{MSD}(t)$:

$$\text{MSD}(t) = \langle [\mathcal{A}(t) - \mathcal{A}(0)]^2 \rangle = \int_0^t dt'' \int_0^t dt' \langle \dot{\mathcal{A}}(t') \dot{\mathcal{A}}(t'') \rangle . \quad (\text{A.2})$$

Da der Integrand bezüglich t' und t'' symmetrisch ist, darf die Integration auf den oberen Dreiecksbereich der $t'-t''$ -Fläche beschränkt und das Ergebnis anschließend verdoppelt werden (vgl. Abbildung A.1 (a)):

$$\text{MSD}(t) = 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} dt' \langle \dot{\mathcal{A}}(t') \dot{\mathcal{A}}(t'') \rangle . \quad (\text{A.3})$$

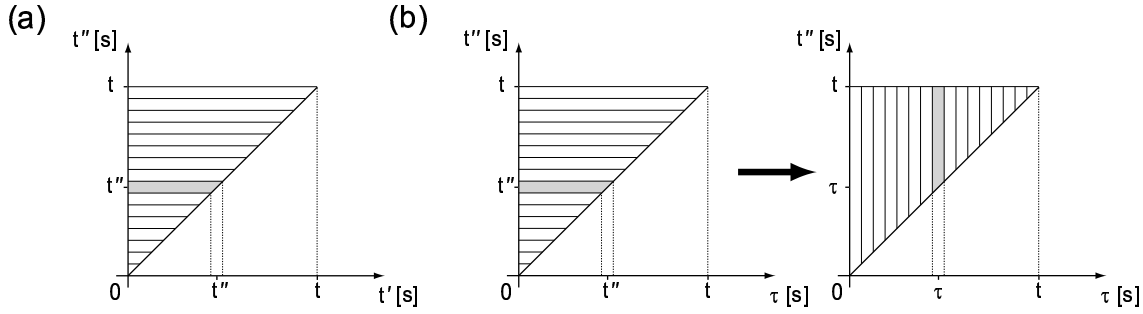


Abbildung A.1: Schematische Darstellung der Integration der Korrelationsfunktion $\langle \dot{\mathcal{A}}(t') \dot{\mathcal{A}}(t'') \rangle$ über der $t'-t''$ -Fläche. (a) Die Integration über der $t'-t''$ -Fläche in Gleichung A.2 darf aus Symmetriegründen auf die obere Dreiecksfläche beschränkt werden. (b) Die Akkumulation der waagerechten Inkremente in Gleichung A.5 kann durch senkrechte ersetzt werden.

$\langle \dot{\mathcal{A}}(t') \dot{\mathcal{A}}(t'') \rangle$ ist eine stationäre Korrelationsfunktion, die sich invariant gegenüber einer Verschiebung der Ursprungszeitpunkte verhält. Analog zu Gleichung 4.4 in Abschnitt 4.2.1 gilt daher:

$$\langle \dot{\mathcal{A}}(t') \dot{\mathcal{A}}(t'') \rangle = \langle \dot{\mathcal{A}}(t'' - t') \dot{\mathcal{A}}(0) \rangle . \quad (\text{A.4})$$

Durch Einführen einer neuen Größe $\tau = t'' - t'$ mit $dt' = -d\tau$ wird im Folgenden eine Variablentransformation durchgeführt. Die untere Integrationsgrenze des inneren Integrals wird dann zu $\tau = t''$, die obere zu $\tau = 0$. Das Vertauschen der Integrationsgrenzen im zweiten Schritt ändert das Vorzeichen und man erhält die Beziehungen

$$\begin{aligned} \text{MSD}(t) &= 2 \int_0^t dt'' \int_{t''}^0 (-d\tau) \langle \dot{\mathcal{A}}(\tau) \dot{\mathcal{A}}(0) \rangle \\ &= 2 \int_0^t dt'' \int_0^{t''} d\tau \langle \dot{\mathcal{A}}(\tau) \dot{\mathcal{A}}(0) \rangle . \end{aligned} \quad (\text{A.5})$$

Die Berechnung des Doppelintegrals wurde in den vorangegangenen Gleichungen über eine Summation infinitesimal dünner waagerechter Streifen in der oberen Dreiecksfläche durchgeführt. Wie Abbildung A.1 (b) zeigt, verhält sich das Ergebnis jedoch invariant,

wenn die waagerechten Inkremente durch senkrechte ersetzt werden:

$$\text{MSD}(t) = 2 \int_0^t d\tau \langle \dot{\mathcal{A}}(\tau) \dot{\mathcal{A}}(0) \rangle \int_\tau^t dt'' = 2t \int_0^t d\tau \langle \dot{\mathcal{A}}(\tau) \dot{\mathcal{A}}(0) \rangle \left(1 - \frac{\tau}{t}\right) . \quad (\text{A.6})$$

Die Bildung des Grenzwerts $t \rightarrow \infty$ in Gleichung A.6 liefert schließlich den gesuchten Zusammenhang zwischen Einstein- und Green-Kubo-Relationen:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\text{MSD}(t)}{2t} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\mathcal{A}(t) - \mathcal{A}(0)]^2 \rangle}{2t} = \int_0^\infty d\tau \langle \dot{\mathcal{A}}(\tau) \dot{\mathcal{A}}(0) \rangle . \quad (\text{A.7})$$

Die Beziehung A.7 verknüpft die mittlere quadratische Versetzung einer dynamischen Variablen $\mathcal{A}(t)$ mit der Korrelationsfunktion der Ableitung $\dot{\mathcal{A}}(t)$. Die Einstein-Relationen werden aus diesem Grund als integrierte Form der Green-Kubo-Relationen bezeichnet.

Anhang A: Zusammenhang zwischen Einstein- und Green-Kubo-Relationen

Anhang B

Berechnung zeitlicher Geschwindigkeits- Autokorrelationsfunktionen

Zur Berechnung von Selbstdiffusionskoeffizienten aus Korrelationsfunktionen werden die Geschwindigkeitskomponenten $v_{x,i}$, $v_{y,i}$ und $v_{z,i}$ aller N Teilchen während des Simulationslaufs in regelmäßigen Abständen abgespeichert. Der zeitliche Abstand Δt_K zwischen zwei abgespeicherten Konfigurationen liegt für die hier vorliegenden Lennard-Jones-Systeme in der Größenordnung weniger Femtosekunden, um den Relaxationsvorgang der Geschwindigkeitsfluktuationen in ausreichender Auflösung abbilden zu können. Zur Veranschaulichung des Korrelationsalgorithmus seien L Konfigurationen zu den diskreten Zeitpunkten $t_0, t_1, t_2, \dots, t_{L-1}$ bekannt. Die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion

$$C_{vv}(t) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t_0) \vec{v}_i(t_0 + t) dt_0 \quad (\text{B.1})$$

muss nun zunächst für eine numerische Behandlung diskretisiert werden. Man erhält:

$$C_{vv}(t) = \frac{1}{M_U N} \sum_{k=1}^{M_U} \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t_{k-1}) \cdot \vec{v}_i(t_{k-1} + t) . \quad (\text{B.2})$$

Gleichung B.2 enthält sowohl eine Mittelung über die Teilchen $i = 1, \dots, N$ als auch eine über alle verwendeten Ursprungszeitpunkte $k = 1, \dots, M_U$. t bezeichnet in Gleichung B.2 die Zeitdifferenz zwischen den zu korrelierenden Konfigurationen und besitzt die diskreten Werte $t = 0, \Delta t_K, 2\Delta t_K, \dots, (L_K - 1)\Delta t_K$. Darin wird L_K mit $L_K \leq L$ als Konfigurationslänge bezeichnet. Sie entspricht der Anzahl der Konfigurationen, die insgesamt korreliert werden.

Zur Veranschaulichung des Korrelationsverfahrens sind in Abbildung B.1 die auszuwertenden Geschwindigkeitsdaten in einer Matrix dargestellt: Die Spalten korrespondieren mit den hintereinander abgespeicherten Konfigurationen $k = 1$ bis L ; die Zeilen entsprechen den Teilchen $i = 1$ bis N . Die Größe $\vec{v}_i(k)$ bezeichnet den Geschwindigkeitsvektor des i -ten Teilchens in der k -ten Konfiguration, die zum diskreten Zeitpunkt t_{k-1} abgespeichert wurde.

Für das in dieser Arbeit eingesetzte Verfahren wird eine feste Korrelationslänge L_K vorgegeben. Sie entspricht in Abbildung B.1 der Länge der beiden gestrichelt dargestellten Rahmen. Die Anzahl der Ursprungszeitpunkte beläuft sich damit auf $M_U = L - L_K + 1$.

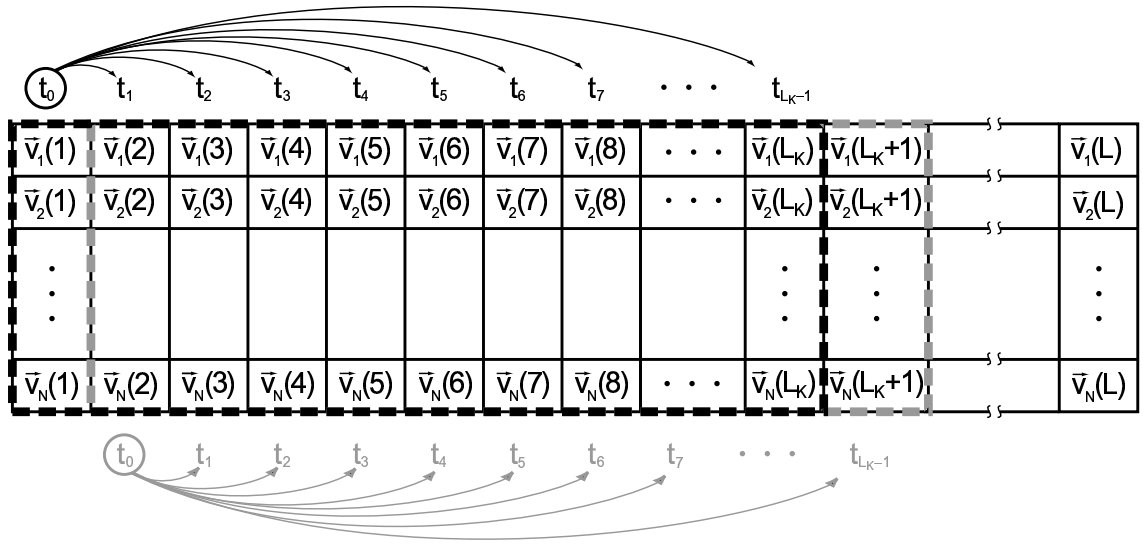


Abbildung B.1: Matrixdarstellung der auszuwertenden Geschwindigkeitsdaten zur Veranschaulichung des Korrelationsalgorithmus. Die Größe $\bar{v}_i(k)$ bezeichnet die Geschwindigkeit des i -ten Teilchens in der k -ten Konfiguration bzw. zum diskreten Zeitpunkt t_{k-1} . Wenn insgesamt L Konfigurationen zur Verfügung stehen und die Korrelationslänge L_K Konfigurationen beträgt, dann beläuft sich die Anzahl der Ursprungszeitpunkte auf $M_U = L - L_K + 1$.

Der Algorithmus läuft nach folgendem Schema ab:

1. Lese die Geschwindigkeiten aller N Teilchen der ersten L_K Konfigurationen ein,

$$[[\vec{v}_i(k)], i = 1, N], k = 1, L_K ,$$

und setze den Index $i_{\text{shift}} = 1$.

2. Führe für alle eingelesenen Konfigurationen die folgende Zuweisung durch:

$$[[\vec{v}_i(t_{k-1}) \leftarrow \vec{v}_i(k + (i_{\text{shift}} - 1))], i = 1, N], k = 1, L_K .$$

3. Führe die Anweisungen 4 bis 8 aus, wenn $i_{\text{shift}} < L - L_K + 1$, sonst springe zu Schritt 9.

4. Deklariere die erste Konfiguration als Ursprung (t_0) und korreliere die Geschwindigkeiten für jeden Zeitwert $t_{k-1} = t_0 + (k - 1)\Delta t_K$,

$$[[\vec{v}_i(t_0) \cdot \vec{v}_i(t_{k-1})], i = 1, N], k = 1, L_K .$$

5. Akkumuliere die korrelierten Werte für jeden Zeitwert t_{k-1} , $k = 1, L_K$.

6. Führe nach der Korrelation über alle t_{k-1} eine Indexverschiebung durch,

$$[[\vec{v}_i(t_{k-1}) \leftarrow \vec{v}_i(t_k)], i = 1, N], k = 1, L_K - 1 .$$

7. Lese die neue Konfiguration $L_K + i_{\text{shift}}$ ein und führe folgende Zuweisung aus:

$$[\vec{v}_i(t_{L_K-1}) \leftarrow \vec{v}_i(L_K + i_{\text{shift}})], i = 1, N .$$

8. Erhöhe i_{shift} um eins, $i_{\text{shift}} \leftarrow i_{\text{shift}} + 1$, und gehe zu Schritt 3.

9. Mittele über die Teilchenzahl N sowie über die Anzahl der berücksichtigten Ursprungszeitpunkte $M_U = L - L_K + 1$.

Zunächst werden die Geschwindigkeitsdaten aller N Teilchen in den schwarz gestrichelten Rahmen der Länge L_K eingelesen und anschließend den Zeitpunkten $t_0, t_1, \dots, t_{L_K-1}$ zugeordnet. Der Rahmen beinhaltet sämtliche Konfigurationen, die für einen Korrelationsdurchlauf benötigt werden. Die erste Konfiguration wird als Ursprung (t_0) deklariert. Die Korrelation wird durchgeführt, indem die Ursprungskonfiguration (t_0) mit sich selbst, dann mit der zweiten (t_1), dritten (t_2), \dots , schließlich mit der $(L_K - 1)$ -ten Konfiguration korreliert wird. Jedes korrelierte Datum wird entsprechend der Zeitdifferenz t_{k-1} in einen separaten Akkumulator geschrieben. Die nachfolgende Indexverschiebung und das Einlesen der nächsten abgespeicherten Konfiguration entspricht der Versetzung des Rahmens um eine Konfiguration nach rechts. In Abbildung B.1 wird dieser Vorgang anhand des grau gestrichelten Rahmens angedeutet. Der Rahmen umfasst nach der Verschiebung einen neuen Satz Konfigurationen, die zur Korrelation bereitstehen. Die sukzessive Versetzung des Rahmens wird fortgeführt, bis das Ende der Datenmatrix erreicht ist, wobei jede Versetzung mit einer Erneuerung des Ursprungszeitpunktes einhergeht. In den aufgeführten Arbeitsschritten wird dieser Vorgang über eine Schleife beschrieben, die über den Index i_{shift} gesteuert wird. Insgesamt können auf diese Weise $M_U = L - L_K + 1$ Ursprungszeitpunkte berücksichtigt werden. Abschließend wird sowohl über die Teilchenzahl N als auch über die Anzahl verfügbarer Ursprungspunkte M_U gemittelt.

Der Korrelationsalgorithmus liefert Werte für die Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion $C_{vv}(t)$ zu diskreten Zeiten $t = 0, \Delta t_K, 2\Delta t_K, 3\Delta t_K, \dots, (L_K - 1)\Delta t_K$. Zur Berechnung des Transportkoeffizienten müssen diese Werte numerisch aufintegriert werden, beispielsweise mit Hilfe der Trapezregel.

Im Gegensatz zu anderen Algorithmen [3, 49] besitzt dieses Verfahren die Eigenschaft, das statistische Gewicht auf alle Argumente t_{k-1} für $k = 1, \dots, L_K$ gleich zu verteilen. Insbesondere bietet es den Vorteil, die Korrelationslänge L_K frei wählen zu können. Das Verfahren lässt sich darüber hinaus leicht dahingehend erweitern, dass die

Mittelwerte über zeitlich veränderliche Teilensembles gebildet werden.

Berechnung mittlerer quadratischer Versetzungen

Das Verfahren zur Berechnung der mittleren quadratischen Versetzung $\text{MSD}(t)$ aus den Teilchenpositionen $\vec{r}_i(t)$ folgt weitgehend dem Korrelationsalgorithmus. Entsprechend der Beziehung (vgl. Gleichung 4.24 in Abschnitt 4.5.1)

$$D_s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Nt} \left\langle \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2 \right\rangle \quad (\text{B.3})$$

wird die Multiplikation in Schritt 4 des Korrelationsverfahrens durch die quadratische Differenz $[\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]^2$ ersetzt. Bei der Auswertung der Teilchenpositionen müssen die periodischen Randbedingungen beachtet werden. Die Ortskoordinaten \vec{r}_i der Teilchen, die die Simulationsbox verlassen und deren Abbild im selben Moment auf der gegenüberliegenden Seite wieder eintritt, müssen infolge dieses Sprungs um die Boxlänge korrigiert werden.

Anhang C

Konvergenzverhalten von Geschwindigkeits-Autokorrelations- funktionen

Bereits in den 1970er Jahren wurde mit Hilfe molekulardynamischer Simulationen festgestellt, dass Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen bei verminderten Dichten keinen exponentiellen Abfall aufweisen wie es die Theorie vorausgesagt hatte [61], sondern einen viel langsameren, algebraischen, der sich proportional zu $t^{-3/2}$ verhält [2, 15, 143, 144]. Man konnte feststellen, dass das langsame Konvergenzverhalten solcher Korrelationsfunktionen auf ein kollektives Teilchenverhalten zurückzuführen ist. Bewegt sich ein Teilchen durch eine Flüssigkeit, so erzeugt es um sich herum ein wirbelförmiges Geschwindigkeitsfeld, das das Abklingen der Geschwindigkeitskorrelation verzögert. Die Wirbelströmung ist schematisch im rechten Teil der Abbildung C.1 veranschaulicht.

Im Falle geringer Dichten und damit langer freier Weglängen verstärkt die Wirbelströmung die Vorwärtsbewegung des Teilchens. Das Teilchen wird auf diese Weise von der umgebenden Strömung ein Stück weit mitgetragen, so dass die Geschwin-

digkeiten des Teilchens länger korreliert bleiben. Abbildung C.1 zeigt die normierte Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion $\hat{C}_{vv}(t)$ und den Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für das Methan-System (siehe Abschnitt 4.5.2) bei einer Temperatur von $T = 130\text{ K}$ und einer geringen Dichte von $\rho = 0,334\text{ g/cm}^3$. Man erkennt, dass die Korrelationsfunktion sehr langsam von oben gegen null konvergiert. Ein solches Konvergenzverhalten ist bei der Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten zu berücksichtigen, da das Integral unter der Korrelationsfunktion selbst nach langen Zeiten noch wesentliche Beiträge liefern kann¹. Auch in Abbildung C.1 kann der Selbstdiffusionskoeffizient D_s noch nicht genau abgelesen werden.

Bei relativ hohen Dichten und kurzen freien Weglängen kommt es ebenfalls zu einem verzögerten Konvergenzverhalten. Es überlagern sich dann der Rückstreuungseffekt und die Wirbelströmung. Das Teilchen bewegt sich zunächst vorwärts und induziert wie bei geringen Dichten in seiner Umgebung eine Wirbelströmung. Nach dem Zusammenstoß mit Nachbarpartikeln kehrt sich seine Bewegungsrichtung um, was sich an negativen Korrelationswerten im Bereich zwischen $t = 0,2\text{ ps}$ und $t = 0,4\text{ ps}$ bemerkbar macht. Die Bewegung des Teilchens wird nun von der entgegengesetzt gerichteten Wirbelströmung zeitlich verzögert. Der negative Bereich der Korrelationsfunktion wird dadurch zeitlich ausgedehnt und die Korrelationsfunktion konvergiert langsamer gegen null. Abbildung C.1 zeigt exemplarisch den Verlauf der normierten Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion bei einer hohen Dichte von $\rho = 0,419\text{ g/cm}^3$.

Die Quintessenz der Diskussion dieses physikalischen Effekts ist jedoch die Erkenntnis, dass sich die hydrodynamische Vorstellung einer Wirbelströmung auf molekulare Teilchen übertragen lässt, deren Dynamik durch eine mikroskopische Zeitskala von wenigen zehntel Pikosekunden bestimmt wird [79].

¹Das verzögerte Konvergenzverhalten von Korrelationsfunktionen ist in der Literatur unter dem Begriff *Long-Time Tails* bekannt [49].

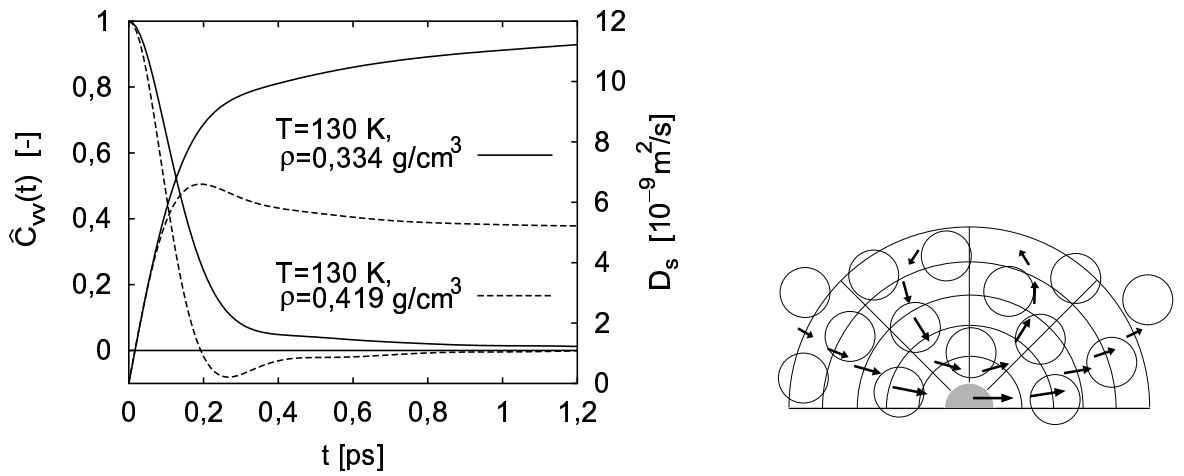


Abbildung C.1: *Links:* Verzögertes Abklingverhalten von Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen bei niedriger und hoher Dichte. *Rechts:* Ursache für ein verzögertes Abklingverhalten sind hydrodynamische Effekte. Die Bewegung des Teilchens durch die Flüssigkeit induziert bei Nachbarpartikel ein wirbelförmiges Geschwindigkeitsfeld, das die Teilchengeschwindigkeiten länger miteinander korreliert hält. Aus Symmetriegründen ist lediglich die obere Hälfte der Wirbelströmung dargestellt.

Anhang D

Berechnung der Grenzflächenspannungen

Die Virialroute

Thermodynamisch definiert man die Grenzflächenspannung γ als partielle Ableitung der Freien Energie F nach der Fläche A in einem isotherm-isochoren System [46, 106]:

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{N,V,T} . \quad (\text{D.1})$$

Die Grenzflächenspannung entspricht einer energetischen Größe, die die Arbeit zur infinitesimalen Veränderung der Grenzfläche A in einer Probe bemisst. Analog zu Gleichung 2.14 lässt sich die Freie Energie aus der Zustandssumme im NVT -Ensemble ableiten:

$$F = -k_B T \ln Q_{NVT} . \quad (\text{D.2})$$

Der Impulsraum leistet keinen Beitrag zur Grenzflächenspannung, so dass die Zustandssumme Q_{NVT} allein aus dem Integral über die kanonische Phasenraumdichte im Orts-

Anhang D: Berechnung der Grenzflächenspannungen

raum abgeleitet werden kann:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \exp \left(\frac{-\mathcal{U}(\vec{r}^N)}{k_B T} \right) d\vec{r}^N . \quad (\text{D.3})$$

Die potentielle Energie wird dabei als Summe aller Paarwechselwirkungen geschrieben:

$$\mathcal{U}(\vec{r}^N) = \sum_{i < j} U(r_{ij}) . \quad (\text{D.4})$$

Einsetzen der Gleichungen D.2 und D.3 in die Definition der Grenzflächenspannung, Gleichung D.1, liefert

$$\gamma = \int \frac{1}{Q_{NVT}} \frac{\partial \mathcal{U}(\vec{r}^N)}{\partial A} \exp \left(\frac{-\mathcal{U}(\vec{r}^N)}{k_B T} \right) d\vec{r}^N . \quad (\text{D.5})$$

Das Ergebnis entspricht in Analogie zu Gleichung 2.12 dem Ensemblemittelwert des Differenzials $\partial \mathcal{U} / \partial A$ in einer NVT -Simulation:

$$\gamma = \left\langle \frac{\partial \mathcal{U}}{\partial A} \right\rangle . \quad (\text{D.6})$$

Die Grenzflächenspannung ergibt sich folglich aus der Veränderung der Summe der Paarwechselwirkungen bei infinitesimaler Variation der Fläche A in einem isochoren System.

Betrachten wir dazu das Phasengrenzsystem mit den beiden Grenzflächen in der x - y -Ebene. Eine infinitesimale Ausdehnung des Systems in x - und y -Richtung liefert mit dem Inkrement ξ die veränderten Koordinaten

$$\begin{aligned} x' &= (1 + \xi) x , \\ y' &= (1 + \xi) y , \\ z' &= (1 + \xi)^{-2} z \end{aligned} \quad (\text{D.7})$$

und das Flächendifferenzial

$$\partial A = (2\xi + \xi^2) A . \quad (\text{D.8})$$

Für infinitesimal kleine ξ sind die Quadrate ξ^2 vernachlässigbar, ferner gilt $(1+2\xi)^{-1} \approx 1 - 2\xi$. Damit vereinfachen sich die Ausdrücke für z' und ∂A :

$$z' = (1 - 2\xi) z \quad (\text{D.9})$$

$$\partial A = 2\xi A. \quad (\text{D.10})$$

Das Differenzial der Paarwechselwirkungsenergie zwischen den Teilchen i und j , das sich infolge einer infinitesimalen Ausdehnung einstellt, lautet dann

$$\begin{aligned} \partial U(r_{ij}) &= \xi \left(x_i \frac{d}{dx_i} + y_i \frac{d}{dy_i} - 2z_i \frac{d}{dz_i} + x_j \frac{d}{dx_j} + y_j \frac{d}{dy_j} - 2z_j \frac{d}{dz_j} \right) U(r_{ij}) \\ &= \frac{\xi}{r_{ij}} (x_{ij}^2 + y_{ij}^2 - 2z_{ij}^2) \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \\ &= \xi \left(r_{ij} - \frac{3z_{ij}^2}{r_{ij}} \right) \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}}. \end{aligned} \quad (\text{D.11})$$

Einsetzen der Gleichungen D.4, D.10 und D.11 in den Ausdruck D.6 liefert für die Grenzflächenspannung

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{1}{2A} \left\langle \sum_{i<j} \left(r_{ij} - \frac{3z_{ij}^2}{r_{ij}} \right) \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2A} \left\langle \sum_{i<j} \left(1 - \frac{3z_{ij}^2}{r_{ij}^2} \right) r_{ij} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \right\rangle. \end{aligned} \quad (\text{D.12})$$

$r_{ij}dU(r_{ij})/dr_{ij}$ wird als Virial bezeichnet. Durch Einführen des Produkts

$$V\mathcal{P}_{\alpha\beta} = \sum_i m_i \dot{r}_{i\alpha} \dot{r}_{i\beta} - \sum_{i<j} r_{ij\alpha} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij\beta}} \quad (\text{D.13})$$

kann Gleichung D.12 umformuliert werden und man erhält den Ausdruck [10]

$$\gamma = \frac{1}{2A} \langle 2V\mathcal{P}_{zz} - V\mathcal{P}_{xx} - V\mathcal{P}_{yy} \rangle \quad (\text{D.14})$$

mit den Diagonalelementen $\mathcal{P}_{\alpha\alpha}$ ($\alpha = x, y, z$) des Drucktensors.

Die mechanische Route

Die Grenzflächenspannung kann über eine rein mechanische Betrachtung gewonnen werden, indem man die für eine isochore Deformation der Grenzfläche erforderliche Arbeit bestimmt [104, 135]. Die auf die Grenzfläche wirkenden Drücke werden dazu in eine tangentielle und eine normale Komponente aufgeteilt. Liegt die Grenzfläche in der x - y -Ebene, so gilt für die tangentielle und normale Druckkomponente \mathcal{P}_T und \mathcal{P}_N :

$$\mathcal{P}_T(z) = \mathcal{P}_{xx}(z) = \mathcal{P}_{yy}(z) \quad (\text{D.15})$$

$$\mathcal{P}_N = \mathcal{P}_{zz} . \quad (\text{D.16})$$

Eine infinitesimale Deformation der Grenzfläche ∂A in der x - y -Ebene verursacht die mechanische Arbeit

$$\partial W_T = -\partial A \int_{-L_z/2}^{L_z/2} \mathcal{P}_T(z) dz . \quad (\text{D.17})$$

Um das Boxvolumen konstant zu halten, muss das System im nächsten Schritt um den Betrag $L_z \partial A/A$ in z -Richtung gestaucht werden. Die dafür erforderliche Arbeit ist

$$\partial W_N = \mathcal{P}_N A \cdot \frac{L_z \partial A}{A} . \quad (\text{D.18})$$

Die gesamte am System verrichtete Arbeit entspricht der Veränderung der Freien Energie:

$$\partial F = \partial W = \partial W_T + \partial W_N = \partial A \int_{-L_z/2}^{L_z/2} (\mathcal{P}_N - \mathcal{P}_T(z)) dz . \quad (\text{D.19})$$

Einsetzen der Gleichung D.19 in den Ausdruck D.1 liefert die mechanische Definition der Grenzflächenspannung

$$\gamma = \int_{-L_z/2}^{L_z/2} (\mathcal{P}_N - \mathcal{P}_T(z)) dz . \quad (\text{D.20})$$

Da die Druckverhältnisse senkrecht zur Phasengrenze variieren, erfordert die mechanische Route die Kenntnis der lokalen Druckkomponenten $\mathcal{P}_T(z)$ und $\mathcal{P}_N(z)$. In der

Literatur findet man verschiedene Modelle zur Beschreibung lokaler Druckelemente in inhomogenen Systemen [54, 112, 125, 135]. Sie unterscheiden sich in der Art, wie die zwischenmolekularen Paarwechselwirkungen dem Druck an der Stelle z zugeschrieben werden [132]. In dieser Arbeit wird das häufig verwendete Modell von Irving und Kirkwood [66, 102] eingesetzt. Die tangentielle und normale Druckkomponente lauten unter Verwendung der Heaviside'schen Stufenfunktion Θ :

$$\mathcal{P}_T(z) = \rho(z)k_B\mathcal{T} - \frac{1}{4A} \left\langle \sum_{i<j} \frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{r_{ij} |z_{ij}|} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \Theta\left(\frac{z - z_i}{z_{ij}}\right) \Theta\left(\frac{z_j - z}{z_{ij}}\right) \right\rangle \quad (\text{D.21})$$

und

$$\mathcal{P}_N(z) = \rho(z)k_B\mathcal{T} - \frac{1}{2A} \left\langle \sum_{i<j} \frac{|z_{ij}|}{r_{ij}} \frac{dU(r_{ij})}{dr_{ij}} \Theta\left(\frac{z - z_i}{z_{ij}}\right) \Theta\left(\frac{z_j - z}{z_{ij}}\right) \right\rangle. \quad (\text{D.22})$$

Zur Berechnung der Druckprofile wird die Simulationsbox in dünne Scheiben der Breite $\Delta z \approx 0,1\sigma$ unterteilt, wobei jeder Scheibe ein diskreter Wert z zugeschrieben wird. Die Stufenfunktionen Θ stellen dabei sicher, dass zum Druck an der Stelle z nur solche Wechselwirkungsbeiträge $U(r_{ij})$ gewertet werden, für die die Verbindungslinie zwischen den Teilchen i und j durch die Scheibe an der Stelle z verläuft. Nicht jede Paarwechselwirkung zwischen zwei Teilchen trägt zum Druck an der Stelle z bei.

Die aus den Simulationen mittels der Gleichungen D.21 und D.22 berechneten Druckprofile bei den Temperaturen $T = 100\text{ K}$, $T = 108\text{ K}$ und $T = 116\text{ K}$ sind in Abbildung D.1 dargestellt. Den Berechnungen liegen Mittelungen über 5000 Konfigurationen zugrunde. In den isotropen Bulkphasen stimmen tangentielle und normale Druckprofile überein. Mit Annäherung an die Grenzfläche weichen die Tangentialkomponenten zunehmend von den Normalkomponenten ab. Sie stehen mit der im Phasengrenzbereich wirkenden Grenzflächenspannung mechanisch im Gleichgewicht. $\mathcal{P}_T(z)$ kann lokal auch negative Werte aufweisen und ist dann als Spannung zu interpretieren [3, 96]. Der Verlauf der Normalkomponente $\mathcal{P}_N(z)$ entlang der z -Koordinate ist annähernd konstant. Deutlich unterschiedliche Plateauwerte in benachbarten Phasen ließen auf eine

gekrümmte Grenzfläche schließen. Die leichten Einbuchtungen im Grenzflächenbereich könnten auf temporäre Krümmungsvorgänge und die Mittelung über eine unzureichende Anzahl an Konfigurationen zurückzuführen sein.

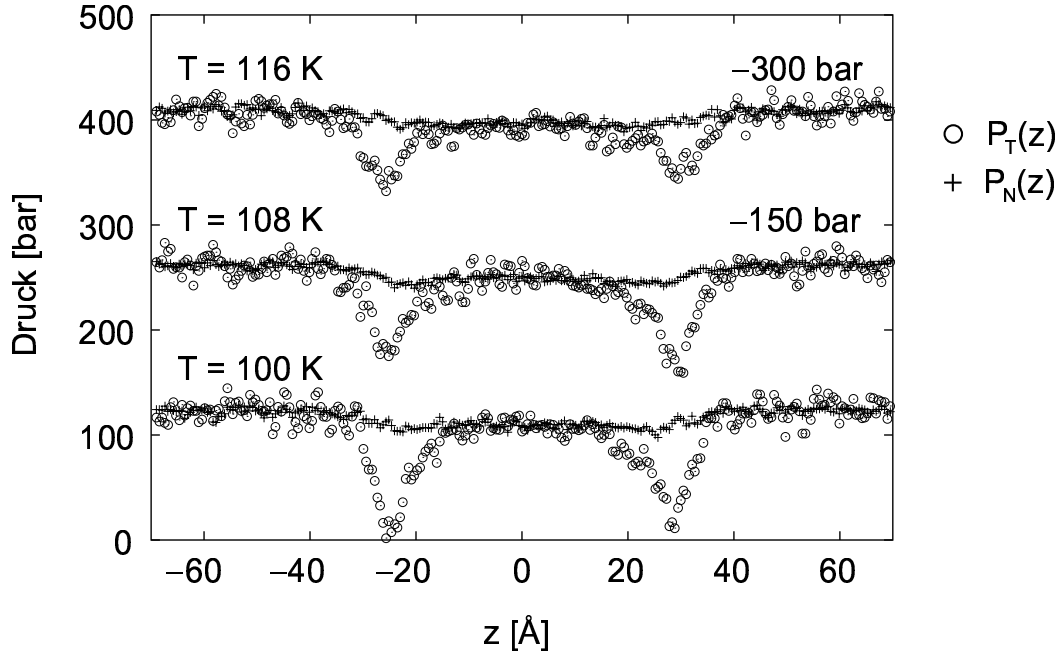


Abbildung D.1: Druckprofile $P_T(z)$ und $P_N(z)$ für die Temperaturen $T = 100$ K, $T = 108$ K und $T = 116$ K. Die Profile der beiden letzten Temperaturen wurden um 150 bar bzw. 300 bar in positive Richtung verschoben.

Die Grenzflächenspannung γ ergibt sich schließlich entsprechend Gleichung D.20 aus dem Integral der Differenz zwischen der Normal- und der Tangentialdruckkomponente. Liegen im System zwei Phasengrenzen vor, dann muss das Ergebnis durch zwei geteilt werden.

Anhang E

Kapillarwellentheorie

Der hier beschriebene Ansatz von Buff, Lovett und Stillinger [20] geht von einer zweidimensionalen, membranartigen Grenzfläche aus, deren anfängliches Profil über eine Stufenfunktion beschrieben werden kann (vgl. Abbildung E.1):

$$\begin{aligned}\rho(z) &= \rho_1 \quad \text{für } z \leq \langle \zeta \rangle = 0 \\ \rho(z) &= \rho_2 \quad \text{für } z > \langle \zeta \rangle = 0 .\end{aligned}\tag{E.1}$$

ρ_1 und ρ_2 bezeichnen die Partialdichten der Bulkphasen, $\langle \zeta \rangle$ steht für die mittlere Position der Grenzfläche in z -Richtung. Die an der Grenzfläche auftretenden thermischen Fluktuationen induzieren Kapillarwellen verschiedener Wellenzahlen $\vec{k} = (k_x, k_y)$ und verursachen so eine Aufrauung der anfangs infinitesimal dünnen Grenzfläche. Die Abweichungen von der Nulllage $\langle \zeta \rangle = 0$ in horizontaler Richtung werden mit der Variablen $\zeta(\vec{s}) = \zeta(x, y)$ ausgedrückt. Sie können als Überlagerung verschieden langer Wellen mit der Amplitude $a(k)$ beschrieben werden:

$$\zeta(\vec{s}) = \sum_k a(k) \exp(i \vec{k} \cdot \vec{s}) \quad \text{mit } a(0) = 0 .\tag{E.2}$$

Um eine Grenzfläche mit den Abweichungen $\zeta(\vec{s})$ zu erzeugen, muss eine reversible Deformationsarbeit W geleistet werden, die sich aus dem Produkt der Grenzflächen-

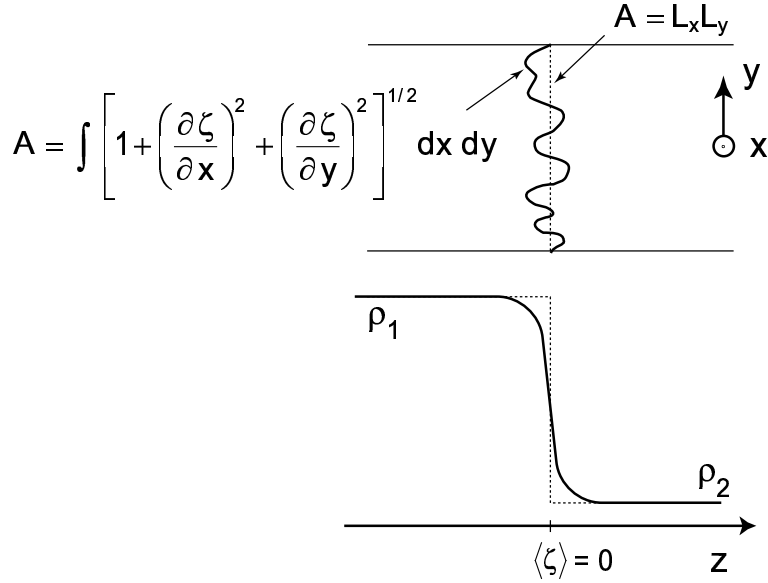


Abbildung E.1: Eindimensionale Darstellung der Kapillarwellen an einer Grenzfläche der Größe $A = L_x L_y$. Die infinitesimal dünne Grenzfläche (Anfangsposition ist gestrichelt dargestellt) wird infolge thermischer Fluktuationen aufgeraut. Die Abweichungen von der Nulllage $\langle \zeta \rangle = 0$ werden über die Größe $\zeta(x, y)$ beschrieben. Als Folge der Oszillationen an der Grenzfläche stellt sich ein kontinuierlich verlaufendes Dichteprofil ein.

spannung γ und der Vergrößerung der Grenzfläche infolge der Verformung berechnen lässt:

$$W = \gamma \int \left(\left[1 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} \right)^2 \right]^{1/2} - 1 \right) dx dy . \quad (\text{E.3})$$

Da die Fluktuationen nur kleine Amplituden aufweisen, d.h. die partiellen Ableitung von $\zeta(x, y)$ klein sind, darf der Integrand in Gleichung E.3 linearisiert werden [136]:

$$\left[1 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} \right)^2 \right]^{1/2} - 1 = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y} \right)^2 \right] + \dots . \quad (\text{E.4})$$

Eine Fourier-Transformation der Gleichung E.3 liefert unter Berücksichtigung der Linearisierung E.4 für die Verformungsarbeit

$$W = \frac{\gamma}{2} A \sum_{\vec{k}} k^2 \left| \zeta(\vec{k}) \right|^2 . \quad (\text{E.5})$$

Die Integration über die Ortsvariablen x und y wird dabei zu einer Summation über die diskreten Wellenvektoren \vec{k} . Die Wahrscheinlichkeit einer Oszillation mit der Amplitude ζ ist proportional zum Boltzmann-Faktor $\exp(-W/k_B T)$ und hat mit Gleichung E.5 eine Gauss'sche Form:

$$P(\zeta) \propto \exp \left(-\frac{1}{k_B T} \frac{\gamma}{2} A \sum_{\vec{k}} k^2 \left| \zeta(\vec{k}) \right|^2 \right) . \quad (\text{E.6})$$

Gleichung E.6 hat die typische Form einer Gauss'schen Verteilung entsprechend

$$P(\zeta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \langle \zeta^2 \rangle}} \exp \left(\frac{-\zeta^2}{2 \langle \zeta^2 \rangle} \right) . \quad (\text{E.7})$$

Über einen Vergleich der Ausdrücke E.6 und E.7 kann die Varianz somit unmittelbar bestimmt werden [106, 75]:

$$\langle \zeta^2 \rangle = \frac{k_B T}{\gamma A} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{k^2} . \quad (\text{E.8})$$

Der betrachtete Grenzflächenausschnitt ist entsprechend Abbildung E.1 quadratisch mit einer Kantenlänge von $L_{\parallel} = L_x = L_y$. Mit den periodischen Randbedingungen $\zeta(0, y) = \zeta(L_{\parallel}, y)$ und $\zeta(x, 0) = \zeta(x, L_{\parallel})$ kann die Wellenzahl dann jeweils ein Vielfaches von $2\pi/L_{\parallel}$ annehmen,

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L_{\parallel}} (n_x \vec{i} + n_y \vec{j}) \quad \text{mit} \quad n_x, n_y = \pm 1, \pm 2, \dots . \quad (\text{E.9})$$

Die Summation $A^{-1} \sum_{\vec{k}}$ über diskrete Wellenzahlen in Gleichung E.8 kann durch eine Integration über $(2\pi)^{-2} \int d\vec{k}$ ersetzt werden¹ [69] und man erhält

$$\begin{aligned} \langle \zeta^2 \rangle &= \frac{k_B T}{(2\pi)^2 \gamma} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \frac{1}{k^2} d\vec{k} \\ &= \frac{k_B T}{2\pi \gamma} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \frac{1}{k} dk \\ &= \frac{k_B T}{2\pi \gamma} \ln \left(\frac{k_{\max}}{k_{\min}} \right). \end{aligned} \quad (\text{E.10})$$

Die Integration beginnt bei der niedrigsten Wellenzahl $k_{\min} = 2\pi/L_{\parallel}$, die durch die Grenzfläche $A = L_{\parallel}^2$ unter den einschränkenden Randbedingungen abgebildet werden kann. Die Frage, auf welcher unteren Längenskala die kürzesten Wellen mit der Wellenzahl k_{\max} zu finden sind, wird in der Literatur uneinheitlich beantwortet [12, 27, 29, 115]. In dieser Arbeit sei angenommen, dass die kürzesten Wellen in der Größenordnung des Teilchendurchmessers σ auftreten und die Wellenzahl folglich $k_{\max} = 2\pi/\sigma$ beträgt. Es ergibt sich damit aus Gleichung E.10:

$$\begin{aligned} \langle \zeta^2 \rangle &= \frac{k_B T}{2\pi \gamma} \ln \left(\frac{2\pi/\sigma}{2\pi/L_{\parallel}} \right) \\ &= \frac{k_B T}{2\pi \gamma} \ln \left(\frac{L_{\parallel}}{\sigma} \right). \end{aligned} \quad (\text{E.11})$$

Die Phasengrenzdicke w_{KW} infolge von Kapillarwellen ergibt sich aus der Standardabweichung der Fluktuationen $\zeta(x, y)$:

$$w_{\text{KW}} = \langle \zeta^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{k_B T}{2\pi \gamma} \ln \left(\frac{L_{\parallel}}{\sigma} \right) \right)^{1/2}. \quad (\text{E.12})$$

Die Kapillarwellentheorie in der Diskussion

Aus Gleichung E.12 wird deutlich, dass die Aufweitung w_{KW} des intrinsischen Profils von der Größe des betrachteten Grenzflächenausschnitts abhängig ist und im thermodynamischen Limit $A \rightarrow \infty$ sogar divergiert. Mit zunehmender Grenzfläche A können sich

¹Aus Gleichung E.9 ist ersichtlich, dass $(2\pi)^{-2} \Delta k_x \Delta k_y = L_{\parallel}^{-2} \Delta n_x \Delta n_y = A^{-2} \Delta n_x \Delta n_y$.

größere Wellen ausbilden, die zu einer zunehmenden Aufweitung des Phasengrenzbereichs beitragen. Einer unendlich großen Grenzfläche $A = \infty$ kann man aufgrund ihrer unendlichen Ausdehnung keine mittlere Position mehr zuordnen. Die Aufweitung der Phasengrenzdicke mit zunehmender Fläche ist infolge der logarithmischen Beziehung allerdings schwach ausgeprägt. Rowlinson und Widom [106] finden unter Verwendung einer unteren Schranke von $\sigma = 5 \text{ \AA}$ für die Flüssig-Dampf-Grenzfläche von Argon am Tripelpunkt die folgenden Phasengrenzstärken:

$$\begin{aligned} w &= 4,47 \text{ \AA} \quad \text{für } L_{\parallel} = 1 \text{ mm und } A = 10^{-6} \text{ m}^2 \\ w &= 5,43 \text{ \AA} \quad \text{für } L_{\parallel} = 1 \text{ m und } A = 1 \text{ m}^2. \end{aligned}$$

Des Weiteren besagt die Kapillarwellentheorie, dass die Ausdehnung des Phasengrenzbereichs von der Grenzflächenspannung γ abhängt. Vereinfachend wird in der obigen Ableitung von einer konstanten Grenzflächenspannung ausgegangen, die weder von der Krümmung der Grenzfläche noch von der Größe des betrachteten Ausschnitts resp. der minimalen Wellenzahl k_{\min} abhängig ist. Aus Untersuchungen von Flüssig-Dampf-Grenzflächen ist jedoch bekannt, dass sich insbesondere für kleine Krümmungsradien nicht zu vernachlässigende Abweichungen von der Grenzflächenspannung der ebenen Phasengrenze einstellen [129]. Röntgenstreuexperimente [41] und auch molekulardynamische Simulationen von Lennard-Jones-Flüssig-Dampf-Systemen [23] legen den Schluss nahe, dass die Grenzflächenspannung für stark gekrümmte Grenzflächen reduziert wird. Fluide Grenzflächen zeigen auf sehr kurzen Längenskalen im Größenbereich von $k = 10^{10} \text{ m}^{-1}$ eine erheblich größere Rauigkeit, als sie die Kapillarwellentheorie voraussagt. Dieses Phänomen lässt auf eine in diesem Bereich deutlich geringere Rückstellkraft schließen [37]. Dieses Gebiet, insbesondere die experimentelle Erfassung von Phasengrenzstrukturen, ist Gegenstand aktueller Forschungsarbeiten [30, 41, 89, 110, 115, 126].

Abbildungsverzeichnis

3.1	Schematische Darstellung des Raum-Zeit-Fensters für molekulardynamische Simulationen.	28
3.2	Das Zwei-Körper-Potential $U^{(2)}$ zwischen den Teilchen i und j unter Einfluss eines dritten Teilchens.	31
3.3	Das Lennard-Jones-Potential für Methan mit $\sigma = 3,728 \text{ \AA}$ und $\epsilon/k_B = 148,55 \text{ K}$	32
3.4	Der reduzierte zweite Virialkoeffizient B^* als Funktion der reduzierten Temperatur T^*	36
3.5	Das Bocksprungverfahren zur Integration der Newton'schen Bewegungsgleichungen.	40
3.6	Zweidimensionale Darstellung einer Simulationsbox mit periodischen Randbedingungen.	43
3.7	Die radiale Verteilungsfunktion $g(r)$ von flüssigem Methan bei einer Temperatur von $\langle T \rangle = 130 \text{ K}$ und einer Dichte von $\rho = 0,3952 \text{ g/cm}^3$	47
3.8	Einteilung der Umgebung um das Teilchen i in primäre und sekundäre Nachbarn zur Anwendung des Multiple-Timestep-Algorithmus.	50

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

3.9	Radiale Verteilungsfunktionen $g(r)$ für flüssiges Methan aus Molekulardynamiksimulationen während der Äquilibrierungsphase.	58
3.10	Gesamtenergie E , kinetische Energie K , potentielle Energie U , Druck P und Temperatur T während der ersten 200 Simulationsschritte der Äquilibrierungsphase.	59
4.1	Schematischer Verlauf einer Autokorrelationsfunktion $C_{\mathcal{A}\mathcal{A}}(t)$ für eine unperiodische Fluktuationsgröße $\mathcal{A}(t)$	66
4.2	Schematischer Verlauf der mittleren quadratischen Versetzung $\text{MSD}(t)$ für eine unperiodische Fluktuationsgröße $\mathcal{B}(t)$	69
4.3	Normierte Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen $C_{vv}(t)/C_{vv}(0)$ und korrespondierende Verläufe der Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für drei verschiedene Systemzustände.	73
4.4	Fourier-transformierte Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktion $\tilde{C}_{vv}(k)$ als Funktion der Wellenzahl k für drei verschiedene Systemzustände. . .	74
4.5	Mittlere quadratische Versetzungen $\text{MSD}(t)$ und daraus resultierende Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für drei verschiedene Systemzustände. .	77
4.6	Normierte Schubspannungs-Autokorrelationsfunktionen $C_\eta(t)/C_\eta(0)$ und korrespondierende Verläufe der Scherviskosität η für drei verschiedene Systemzustände.	79
5.1	Verläufe der gleichartigen und ungleichartigen Wechselwirkungen für das Simulationssystem mit den Modellkomponenten Ar1 und Ar2.	85
5.2	Schematischer Aufbau des Phasengrenzsystems in der Simulationsbox. .	86
5.3	Startkonfiguration und äquilibriertes System bei $T = 108 \text{ K}$	89

5.4	Trajektorien dreier verschiedener Teilchen im Phasengrenzsystem bei $T = 100$ K während einer Zeitspanne von 1,5 ns.	90
5.5	Partialdichteprofile des Phasengrenzsystems, das von $T = 100$ K instantan auf $T = 138$ K aufgeheizt wird.	92
5.6	T - x_{Ar1} -Diagramm mit Gleichgewichtsdaten aus Molekulardynamiksimulationen und Dichte-Funktional-Rechnungen.	95
5.7	Darstellung der halben Partialdichteprofile $\rho_{\text{Ar1}}(z)$ und $\rho_{\text{Ar2}}(z)$ für alle sechs Temperaturen.	97
5.8	Grenzflächenspannungen über die Virial- und die mechanische Route (vgl. Anhang D).	99
5.9	Phasengrenzdicken w aus Anpassungen des Tangens-hyperbolicus-Profiles in Gleichung 5.1 an die simulierten Partialdichteprofile.	101
5.10	Ausweitung des Phasengrenzbereichs durch die Überlagerung von Dichtefluktuationen und Kapillarwellen.	102
5.11	Einteilung der Simulationsbox in die Bulkphasensegmente 1, 4, 7 und die Grenzflächensegmente 2, 3, 5 und 6.	107
5.12	Zeitliche Verläufe der mittleren quadratischen Versetzung in z -Richtung $\text{MSD}_z(t)$ und des sich daraus ergebenden Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,z}$ für Ar1 in der Ar1-Phase bei $T = 138$ K.	110
5.13	Anzahl der Ar1- bzw. Ar2-Teilchen in den Segmenten 1 bis 7 als Funktion der Zeit für das Phasengrenzsystem bei $T = 138$ K.	111
5.14	Selbstdiffusionskoeffizienten D_s der reinen Komponenten Ar1 und Ar2 in Abhängigkeit der Temperatur.	112

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

5.15	Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für die Komponenten Ar1 und Ar2 in den Segmenten 1 bis 7.	113
5.16	Die Tangentialkomponenten der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$	115
5.17	Verläufe der normierten zeitlichen Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen $C_{vv,T}(t)/C_{vv,T}(0)$ und $C_{vv,N}(t)/C_{vv,N}(0)$ sowie die sich daraus ergebenden Verläufe für die Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}(t)$ und $D_{s,N}(t)$ für Ar2 bei $T = 132$ K.	116
6.1	Verläufe der potentiellen Energie bei Variation der Verhältnisse $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2}$ und $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2}$ (vgl. Fälle A, B, C und D in Tabelle 6.1).	122
6.2	T - x_{Ar1} -Gleichgewichtsdiagramm für $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,86$ und die Verhältnisse $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,0$ (Fall A) und $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,2$ (Fall B).	124
6.3	T - x_{Ar1} -Gleichgewichtsdiagramm für $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,0$ und die Verhältnisse $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,66$ (Fall C), $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,86$ (Fall A) und $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 1,0$ (Fall D).	125
6.4	Änderung der Phasengrenzicken als Funktion der Temperatur für die Verhältnisse $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,0$ (Fall A) und $\sigma_{Ar1}/\sigma_{Ar2} = 1,2$ (Fall B). . . .	127
6.5	Änderung der Phasengrenzicken als Funktion der Temperatur für die Verhältnisse $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,66$ (Fall C), $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,86$ (Fall A) und $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 1,00$ (Fall D).	128
6.6	Verläufe der potentiellen Energie bei Eliminierung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten Ar1 und Ar2. . . .	129
6.7	Änderung der Grenzflächenspannung als Funktion der Temperatur für die Verhältnisse $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,66$ (Fall C), $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,86$ (Fall A) und $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 1,00$ (Fall D).	131

6.8	Änderung der Grenzflächenspannung als Funktion der Temperatur für die Verhältnisse $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,66$ (Fall C), $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,86$ (Fall A) und $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 1,00$ (Fall D) sowie zwei Werte für einen Spezialfall, bei dem die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten Ar1 und Ar2 eliminiert wurden.	132
6.9	Schematische Darstellung zur Erzeugung einer Flüssig-flüssig-Grenzfläche durch „Aufbrechen“ gleichartiger Wechselwirkungen und Zusammenfügen der beiden Phasen.	133
6.10	Verläufe der Lennard-Jones-Parameter $\epsilon_{\text{Ar1}}/k_B$ und $\epsilon_{\text{Ar2}}/k_B$ als Funktionen des Verhältnisses $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$. Die in dieser Arbeit untersuchten ϵ -Verhältnisse liegen im grau unterlegten Bereich.	134
6.11	Änderung der Grenzflächenspannung als Funktion der Temperatur für die Verhältnisse $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,00$ (Fall A) und $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,20$ (Fall B).	135
6.12	Selbstdiffusionskoeffizienten D_s der reinen Komponenten Ar1 und Ar2 in Abhängigkeit der Temperatur für die Parameterverhältnisse der Fälle A, B, C und D.	138
6.13	Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für die Komponenten Ar1 und Ar2 in den Segmenten 1 bis 7 für das Parameterverhältnis $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,2$ (Fall B).	141
6.14	Die Tangentialkomponenten der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$ für das Parameterverhältnis $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}} = 1,2$ (Fall B).	142
6.15	Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für die Komponenten Ar1 und Ar2 in den Segmenten 1 bis 7 für das Parameterverhältnis $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}} = 0,66$ (Fall C).	145

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

6.16 Die Tangentialkomponenten der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$ für das Parameterverhältnis $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 0,66$ (Fall C).	146
6.17 Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für die Komponenten Ar1 und Ar2 in den Segmenten 1 bis 7 für das Parameterverhältnis $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 1,0$ (Fall D).	149
6.18 Die Tangentialkomponenten der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$ für das Parameterverhältnis $\epsilon_{Ar1}/\epsilon_{Ar2} = 1,0$ (Fall D).	150
6.19 Partial- und Gesamtdichteverläufe bei Eliminierung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen Ar1 und Ar2.	152
6.20 Schematische Darstellung der Phasengrenze zur Erklärung der Zunahme der tangentialen und normalen Selbstdiffusion an der Phasengrenze am Beispiel von Ar2.	153
6.21 Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für die Komponenten Ar1 und Ar2 in den Segmenten 1/7 und 2/6 bzw. 4 und 5/3 bei Eliminierung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten Ar1 und Ar2.	155
6.22 Die Tangentialkomponenten der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$ bei Eliminierung der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen Komponenten Ar1 und Ar2.	156
6.23 Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für die Komponenten Ar1 und Ar2 in den Segmenten 1 bis 7 für das Massenverhältnis $m_{Ar1}/m_{Ar2} = 10$	159
6.24 Tangentialkomponenten der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$ für das Massenverhältnis $m_{Ar1}/m_{Ar2} = 10$	160

6.25	Selbstdiffusionskoeffizienten D_s für die Komponenten Ar1 und Ar2 in den Segmenten 1 bis 7 für das Massenverhältnis $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 0,1$	163
6.26	Tangentialkomponenten der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{s,T}$ über den Normalkomponenten $D_{s,N}$ für das Massenverhältnis $m_{\text{Ar1}}/m_{\text{Ar2}} = 0,1$. .	164
A.1	Schematische Darstellung der Integration der zeitlichen Autokorrelationsfunktion $\langle \dot{\mathcal{A}}(t')\dot{\mathcal{A}}(t'') \rangle$ über der $t'-t''$ -Fläche.	176
B.1	Matrixdarstellung der auszuwertenden Geschwindigkeitsdaten zur Veranschaulichung des Korrelationsalgorithmus.	181
C.1	Verzögertes Abklingverhalten von Geschwindigkeits-Autokorrelationsfunktionen bei niedriger und hoher Dichte.	187
D.1	Druckprofile $\mathcal{P}_T(z)$ und $\mathcal{P}_N(z)$ für die Temperaturen $T = 100\text{ K}$, $T = 108\text{ K}$ und $T = 116\text{ K}$	194
E.1	Eindimensionale Darstellung der Kapillarwellen an einer Grenzfläche der Größe $A = L_x L_y$	196

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Tabellenverzeichnis

2.1	Phasenraumdichten, makroskopische Bedingungen und charakteristische thermodynamische Potentiale der in dieser Arbeit verwendeten Ensembles.	14
3.1	Die ersten 10 Koeffizienten $b^{(j)}$ entsprechend Gleichung 3.14.	37
3.2	Beiträge aus Molekulardynamiksimulationen innerhalb des Cut-off-Radius r_{cut} und Korrekturbeiträge für die Energie E und den Druck P .	48
4.1	Molekulardynamisch berechnete Selbstdiffusionskoeffizienten D_s im Vergleich mit experimentell bestimmten Werten.	75
4.2	Molekulardynamisch berechnete Scherviskositäten η im Vergleich mit experimentell bestimmten Werten.	80
5.1	Lennard-Jones-Parameter zur Beschreibung der Wechselwirkungen zwischen gleichartigen (Ar1-Ar1, Ar2-Ar2) und ungleichartigen (Ar1-Ar2) Komponenten.	84
5.2	Phasengleichgewichtsdaten aus Dichte-Funktional-Rechnungen, die zur Erzeugung der Startkonfiguration für die Molekulardynamiksimulationen verwendet wurden.	88
5.3	Phasengleichgewichtsdaten aus Molekulardynamiksimulationen.	94

TABELLENVERZEICHNIS

- 6.1 Variation der Lennard-Jones-Parameterverhältnisse $\sigma_{\text{Ar1}}/\sigma_{\text{Ar2}}$ und $\epsilon_{\text{Ar1}}/\epsilon_{\text{Ar2}}$ unter Beibehaltung der Parameter für die ungleichartigen Wechselwirkungen $\sigma_{\text{Ar1-Ar2}}$ und $\epsilon_{\text{Ar1-Ar2}}$ 121
- 6.2 Zur Berechnung des Verhältnisses $D_{s,\text{Ar1}}/D_{s,\text{Ar2}}$ der Selbstdiffusionskoeffizienten in den reinen Phasen aus dem Verhältnis $D_{s,\text{Ar1}}^{\circ}/D_{s,\text{Ar2}}^{\circ}$ bei gleichen Komponentenmassen m_{Ar1} und m_{Ar2} 166

Literaturverzeichnis

- [1] B.J. Alder und T.E. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *J. Chem. Phys.*, 27:1208–9, 1957.
- [2] B.J. Alder und T.E. Wainwright. Decay of the Velocity Autocorrelation Function. *Phys. Rev.*, A1:18–21, 1970.
- [3] M.P. Allen und D.J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [4] C.A. Angell und M. Goldstein. Dynamic Aspects of Structural Change in Liquids and Glasses. *Ann. NY Acad. Sci.*, 484, 1986. New York Academy of Sciences, New York.
- [5] P.W. Atkins. *Physikalische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996.
- [6] J.A. Barker. Interatomic potentials for inert gases from experimental data. In M.L. Klein und J.A. Venables, Editoren, *Rare gas solids*, Band 1, Seiten 212–64. Academic Press, London, 1976.
- [7] J.A. Barker und D. Henderson. What is 'liquid'? Understanding the states of matter. *Rev. Mod. Phys.*, 48:587–671, 1976.
- [8] P. Barnes. Machine Simulation of Water. In C.A. Croxton, Editor, *Progress in Liquid Physics*, Kapitel 9. Wiley, New York, 1978.

LITERATURVERZEICHNIS

- [9] I. Benjamin. Theoretical study of the water/1,2-dichloroethane interface: Structure, dynamics, and conformational equilibria at the liquid-liquid interface. *J. Chem. Phys.*, 97(2):1432–1445, 1992.
- [10] I. Benjamin. Molecular Structure And Dynamics At Liquid-Liquid Interfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 48:407–51, 1997.
- [11] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. Di Nola und J.R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81:3684–90, 1984.
- [12] D. Beysens und M. Robert. Thickness of fluid interfaces near the critical point from optical reflectivity measurements. *J. Chem. Phys.*, 87(5):3056–3061, 1987.
- [13] K. Binder. *The Monte Carlo Method in Condensed Matter Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [14] K. Binder und D.W. Heermann. *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*. Springer-Verlag, Berlin, 1997.
- [15] J.P. Boon und S. Yip. *Molecular Hydrodynamics*. McGraw-Hill, New York, 1980.
- [16] P.A. Bopp, J.B. Bohn und M.J. Hampe. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Kapitel Molecular Dynamics Simulation. Electronic Release. Wiley-VCH, Weinheim, 7th edition, July 2004.
- [17] M. Born und Th. von Karman. Über Schwingungen in Raumgittern. *Physik. Z.*, 13:297–309, 1912.
- [18] P.M.T. Broersen. Estimation of the Accuracy of Mean and Variance of Correlated Data. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 47(5):1085–1091, 1998.

- [19] M.J. Buehler und H. Gao. Biegen und Brechen im Supercomputer. *Phys. Unserer Zeit*, 35:30–37, 2004.
- [20] F.P. Buff, R.A. Lovett und F.H. Stillinger, Jr. Interfacial Density Profile for Fluids in the Critical Region. *Phys. Rev. Lett.*, 15(15):621–623, 1965.
- [21] B. Chaboyer, P.J. Kernan, L.M. Krauss und P. Demarque. A Lower Limit on the Age of the Universe. *Science*, 271:957, 1996.
- [22] A. Chakraborty. *Molecular Modeling and Theory in Chemical Engineering*. Academic Press, San Diego, 2001.
- [23] L.-J. Chen. Area dependence of the surface tension of a Lennard-Jones fluid from molecular dynamics simulations. *J. Chem. Phys.*, 103(23):10214–10216, 1995.
- [24] A.A. Chialvo, P.T. Cummings und D.J. Evans. Relationship between McQuarrie and Helfand equations for the determination of shear viscosity from equilibrium molecular dynamics. *Phys. Rev. E*, 47(3):1702–1711, 1993.
- [25] A.A. Chialvo und P.G. Debenedetti. Use of the McQuarrie equation for the computation of shear viscosity via equilibrium molecular dynamics. *Phys. Rev. A*, 43(8):4289–4295, 1991.
- [26] G. Ciccotti, D. Frenkel und I.R. McDonald, Editoren. *Simulation of Liquids and Solids*. North-Holland, Amsterdam, 1987.
- [27] C.A. Croxton. *Statistical Mechanics of the Liquid Surface*. John Wiley & Sons, Chichester, New York, 1980.
- [28] P.T. Cummings und D.J. Evans. Nonequilibrium Molecular Dynamics Approaches to Transport Properties and Non-Newtonian Fluid Rheology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31:1237–1252, 1992.

LITERATURVERZEICHNIS

- [29] H.T. Davis. Capillary waves and the mean field theory of interfaces. *J. Chem. Phys.*, 67(8):3636–3641, 1977.
- [30] M. De Serio, A.N. Bader, M. Heule, R. Zenobi und V. Deckert. A near-field optical method for probing liquid-liquid interfaces. *Chem. Phys. Lett.*, 380:47–53, 2003.
- [31] P. Demarque, C.P. Deliyannis und A. Sarajedini. *Observational Tests of Cosmological Inflation*, Band 348 von *NATO Science Series C: Mathematical and Physical Sciences*. Kluwer Academic, Dordrecht, Boston, 1991.
- [32] M.B. Doran und I.J. Zucker. Higher order multipole three-body Van der Waals' interactions and stability of rare gas solids. *J. Phys.*, C4:307–312, 1971.
- [33] D.A. Edwards, H. Brenner und D.T. Wasan. *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Butterworth-Heinemann, Boston, London, Oxford, 1991.
- [34] D.J. Evans und G.P. Morriss. *Statistical Mechanics of Non-Equilibrium Liquids*. Academic Press, London, 1990.
- [35] R. Evans. Microscopic Theories of Simple Fluids and Their Interfaces. In J. Charvolin, J.F. Joanny und J. Zinn-Justin, Editoren, *Liquides aux interfaces/Liquids at interfaces, Les Houches, Session XLVIII, 1988*, Seiten 1–98. Elsevier Science Publisher, 1989.
- [36] P.A. Fernandes, M.N. Cordeiro und J.A.N.F. Gomes. Molecular Dynamics Simulation of the Water/2-Heptanone Liquid-Liquid Interface. *J. Phys. Chem. B*, 103:6290–6299, 1999.
- [37] G.H. Findenegg. Kolloide und Grenzflächen. *Nachrichten aus der Chemie*, 49, März 2001.
- [38] H. Flyvbjerg und H.G. Petersen. Error estimates on averages of correlated data. *J. Chem. Phys.*, 91(1):461, 1989.

- [39] J.B. Foresman und A. Frisch. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1993.
- [40] T.R. Forester und W. Smith. *The DL-POLY_2 Reference Manual*. CCLRC, Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, England, Version 2.12, Dec 1999.
- [41] C. Fradin, A. Braslau, D. Smilgies, M. Alba, N. Boudet, K. Mecke und J. Daillant. Reduction in the surface energy of liquid interfaces at short length scales. *Nature*, 403:871–874, 2000.
- [42] D. Frenkel und B. Smit. *Understanding Molecular Simulation – From Algorithms to Applications*. Academic Press, San Diego, 2002.
- [43] H.S. Green. Struktur der Flüssigkeiten. In S. Flügge, Editor, *Handbuch der Physik*, Band 10, Kapitel The Structure of Liquids, Seiten 1–133. Springer, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1960.
- [44] W. Greiner, L. Neise und H. Stöcker. *Thermodynamik und Statistische Mechanik*. Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt am Main, 1993.
- [45] M.P. Grün. *Kontinuumsmechanische Interpretation und hochauflösende Visualisierung einer entstehenden Marangoni-Konvektion*. Dissertation, TU Darmstadt, Fortschr.-Ber. VDI Reihe 3, Nr. 683, Düsseldorf, 2001.
- [46] K.E. Gubbins. In C.A. Croxton, Editor, *Fluid interfacial phenomena*. John Wiley & Sons, Chichester, 1986.
- [47] K.E. Gubbins und N. Quirke. *Molecular Simulation and Industrial Applications*. Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam, 1996.
- [48] R. Haberlandt, S. Fritzsche, G. Peinel und K. Heinzinger. *Molekulardynamik – Grundlagen und Anwendungen*. Vieweg Verlag, Braunschweig, 1995.

LITERATURVERZEICHNIS

- [49] J.M. Haile. *Molecular Dynamics Simulation: Elementary Methods*. Wiley, New York, 1992.
- [50] M.J. Hampe. *Zur Thermodynamik der Transportprozesse in Grenzflächensystemen*. Dissertation, TU München, 1980.
- [51] M.J. Hampe. Entropieerzeugende Prozesse an Phasengrenzflächen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 85:834–842, 1981.
- [52] M.J. Hampe. *Thermische Verfahrenstechnik, Vorlesungsskriptum*. Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik, TU Darmstadt, 5. Aufl., 2000.
- [53] J.P. Hansen und I.R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, New York, 1986.
- [54] A. Harasima. Molecular theory of surface tension. *Adv. Chem. Phys.*, 1:203, 1958.
- [55] G.D. Harp und B.J. Berne. Linear and angular momentum autocorrelation functions in diatomic liquids. *J. Chem. Phys.*, 49:1249–54, 1968.
- [56] K.R. Harris und N.J. Trappeniers. The Density Dependence of the Self-Diffusion Coefficient of Liquid Methane. *Physica A*, 104:262–280, 1980.
- [57] M. Hayoun, M. Meyer und P. Turq. Molecular Dynamics Study of Self-Diffusion in a Liquid-Liquid Interface. *Chem. Phys. Lett.*, 147(2,3):203–207, 1988.
- [58] J.R. Henderson und L. Lekner. Theoretical determination of the thickness of a liquid-vapor interface. *Physica*, 94 A:545–58, 1978.
- [59] D.M. Heyes. Molecular dynamics simulations of liquid binary mixtures: Partial properties of mixing and transport coefficients. *J. Chem. Phys.*, 96(3):2217–2227, 1992.

- [60] A. Hinchliffe. *Computational Quantum Chemistry*. Wiley, New York, 1988.
- [61] J.O. Hirschfelder, C.F. Curtiss und R.B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. Wiley, New York, 1954.
- [62] R.W. Hockney. The potential calculation and some applications. *Methods Comput. Phys.*, 9:136–211, 1970.
- [63] C. Hoheisel und R. Vogelsang. Thermal Transport Coefficients for One- and Two-Component Liquids from Time Correlation Functions Computed by Molecular Dynamics. *Comput. Phys. Rep.*, 8:1–70, 1988.
- [64] W.G. Hoover. Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-Space Distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695–7, 1985.
- [65] J.S. Huang und W.W. Webb. Diffuse Interface in a Critical Fluid Mixture. *J. Chem. Phys.*, 50(9):3677–3693, 1969.
- [66] J.H. Irving und J.G. Kirkwood. The statistical mechanical theory of transport processes. IV. The equations of hydrodynamics. *J. Chem. Phys.*, 18(6):817–829, 1950.
- [67] A.G. Kalinichev. Molecular Simulations of Liquid and Supercritical Water: Thermodynamics, Structure, and Hydrogen Bonding. In R.T Cygan und J.D. Kubicki, Editoren, *Molecular Modeling Theory: Applications in the Geosciences*, Band 42 von *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Seiten 83–130. Mineralogical Society of America, Washington D.C., 2001.
- [68] H. Kamerlingh Onnes. Expression of the Equation of States of Gases and Liquids by Means of a Series. *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, 71, 1901.
- [69] R.F. Kayser. Effect of capillary waves on surface tension. *Phys. Rev. A*, 33(3):1948–1956, 1986.

LITERATURVERZEICHNIS

- [70] T. Kerle, J. Klein und K. Binder. Evidence for Size Effects on Interfacial Widths in Confined Thin Films. *Phys. Rev. Lett.*, 77(7):1318–1321, 1996.
- [71] D.A. Kofke und P.T. Cummings. Quantitative comparison and optimization of methods for evaluating the chemical potential by molecular simulation. *Mol. Phys.*, 92(6):973–996, 1997.
- [72] R. Kubo. Statistical Mechanical Theory of Irreversible Processes. I. General Theory and Simple Applications to Magnetic and Conduction Problems. *J. Phys. Soc. Japan*, 12(6):570–586, 1957.
- [73] K. Laasonen, S. Wonczak, R. Strey und A. Laaksonen. Molecular dynamics simulations of gas-liquid nucleation of Lennard-Jones fluid. *J. Chem. Phys.*, 113(21):9741–7, 2000.
- [74] M.H. Lamm und C.K. Hall. Monte Carlo simulations of complete phase diagrams for binary Lennard-Jones mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, 182:37–46, 2001.
- [75] L.D. Landau und E.M. Lifschitz. *Statistische Physik*. Akademie-Verlag, Berlin, 1979.
- [76] J.E. Lennard-Jones. On the Determination of Molecular Fields – II. From the Equation of States of a Gas. *Proc. Roy. Soc., A* 106:463, 1924.
- [77] I.N. Levine. *Quantum Chemistry*. Allyn and Bacon, Boston, 1983.
- [78] K. Lucas. *Angewandte Statistische Thermodynamik*. Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- [79] D. Mac Kernan und M. Mareschal. Bernie J. Alder, Interview. *SIMU Newsletters*, Issue 4(II):15–58, 2002.

- [80] R. Makhloufi und M. Kröger. Rheology and structure of complex fluids. *Appl. Rheol.*, 6:278–280, 1996.
- [81] M.J. Mandell, J.P. McTague und A. Rahman. Crystal Nucleation in a three-dimensional Lennard-Jones system: A molecular dynamics study. *J. Chem. Phys.*, 64(9):3699–3702, 1976.
- [82] D.A. McQuarrie. *Statistical Mechanics*. Harper & Row, New York, London, 1976.
- [83] K.R. Mecke. Persönliche Mitteilung, 2003. Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart.
- [84] K.R. Mecke und S. Dietrich. Effective Hamiltonian of liquid-vapor interfaces. *Phys. Rev. E*, 59(6), 1999.
- [85] M. Mecke. *Computersimulationen zur Struktur und zu Grenzflächeneigenschaften in den Phasengrenzen molekularer und polarer Fluide sowie binärer Mischungen*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1999.
- [86] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller und E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087–92, 1953.
- [87] M. Meyer, M. Mareschal und M. Hayoun. Computer modeling of a liquid-liquid interface. *J. Chem. Phys.*, 89:1067–1073, 1988.
- [88] J. Millat, J.H. Dymond und C.A. Nieto de Castro, Editoren. *Transport Properties of Fluids – Their Correlation, Prediction and Estimation*. Cambridge University Press, Cambridge, 1996.
- [89] P.B. Miranda und Y.R. Shen. Liquid Interfaces: A Study by Sum-Frequency Vibrational Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 103:3292–3307, 1999.

LITERATURVERZEICHNIS

- [90] J. Miyazaki, J.A. Barker und G.M. Pound. A new Monte Carlo method for calculating surface tension. *J. Chem. Phys.*, 64(8):3364–3369, 1976.
- [91] A. Münster. *Statistische Thermodynamik*. Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1956.
- [92] S. Nosé. A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *J. Chem. Phys.*, 81:511, 1984.
- [93] O.C. Nwobi, L.N. Long und M.M. Micci. Molecular dynamics studies of transport properties of supercritical fluids. In *AIAA Meeting Papers on Disc*, Seiten 1–11. American Institute of Aeronautics and Astronautics, January 1997.
- [94] O.C. Nwobi, L.N. Long und M.M. Micci. Molecular Dynamics Studies of Properties of Supercritical Fluids. *J. Thermophysics*, 13(2):322–327, 1998.
- [95] J.G. Oldroyd. Note on the hydrodynamic and thermodynamic pressures. *Proc. Roy. Soc. London*, 226a:57–58, 1954.
- [96] S.M. Oversteegen, P.A. Barneveld, F.A.M. Leermakers und J. Lyklema. On the Pressure in Mean-Field Lattice Models. *Langmuir*, 15:8609–8617, 1999.
- [97] A.Z. Panagiotopoulos. In K.P. Johnston und J. Penninger, Editoren, *Supercritical Fluid Science and Technology*, Band 406 von *ACS Symposium Series*, Seiten 39–51. American Chemical Society, Washington, DC, 1989.
- [98] K. Rah und B.C. Eu. The generic van der Waals equation of state and self-diffusion coefficients of liquids. *J. Chem. Phys.*, 115(6):2634–2640, 2001.
- [99] A. Rahman. Correlations in the Motion of Atoms of Liquid Argon. *Phys. Rev. A*, 136:405, 1964.

- [100] A. Rahman, M.J. Mandell und J.P. McTague. Molecular dynamics study of an amorphous Lennard-Jones system at low temperature. *J. Chem. Phys.*, 64(4):1564–1568, 1976.
- [101] A. Rahman und F.H. Stillinger. Molecular Dynamics Study of Liquid Water. *J. Chem. Phys.*, 55:3336, 1971.
- [102] M. Rao und B.J. Berne. On the location of surface of tension in the planar interface between liquid and vapour. *Mol. Phys.*, 37(2):455–461, 1979.
- [103] R.C. Reid, J.M. Prausnitz und B.E. Poling. *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York, St. Louis, San Francisco, 1988.
- [104] O.K. Rice. *Statistical Mechanics, Thermodynamics and Kinetics*. Freeman, San Francisco, 1967.
- [105] J.S. Rowlinson und F.L. Swinton. *Liquids and Liquid Mixtures*. Butterworths, London, 1982.
- [106] J.S. Rowlinson und B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Clarendon Press, Oxford, 1982.
- [107] Ch. Rudhart, F. Rösch, F. Gähler, J. Roth und H.-R. Trebin. Crack Propagation in Icosahedral Model Quasicrystals. In E. Krause, W. Jäger und M. Resch, Editoren, *High Performance Computing in Science and Engineering 2003*, Seiten 107–116. Springer, Heidelberg, 2003.
- [108] R.J. Sadus. *Molecular Simulation of Fluids – Theory, Algorithms and Object-Oriented*. Elsevier, Amsterdam, 1999.
- [109] E. Salomons und M. Mareschal. Surface tension, adsorption and surface entropy of liquid-vapour systems by atomistic simulation. *J. Phys.: Condens. Matter*, 3:3645–3661, 1991.

LITERATURVERZEICHNIS

- [110] M.K. Sanyal, S.K. Sinah, K.G. Huang und B.M. Ocko. X-Ray-Scattering Study of Capillary-Wave Fluctuations at a Liquid Surface. *Phys. Rev. Lett.*, 66(5):628–631, 1991.
- [111] G. Sastre, N. Raj, C.R.A. Catlow, R. Roque-Malherbe und A. Corma. Selective Diffusion of C8 Aromatics in a 10 and 12 MR Zeolite. A Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B*, 102:3198–3209, 1998.
- [112] P. Schofield und J.R. Henderson. Statistical mechanics of inhomogeneous fluids. In *Proc. Roy. Soc. Lond.*, Band A 379, Seite 231, 1982.
- [113] E.J. Schumacher. Zeit, Zeitumkehr und thermisches Gleichgewicht. URL: <http://dcbwww.unibe.ch/groups/schumacher/Gasphysics/ex1.htm>, Stand: Mai 2004. University of Berne, Department of Chemistry and Biochemistry.
- [114] S. Senapati und M.L. Berkowitz. Computer simulation study of the interface width of the liquid/liquid interface. *Phys. Rev. Lett.*, 87(17):176101(4), 2001.
- [115] M. Sferrezza, C. Xiao, R.A.L. Jones, D.G. Bucknall, J. Webster und J. Penfold. Evidence for Capillary Waves at Immiscible Polymer/Polymer Interfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 78(19):3693–3696, 1997.
- [116] S.W. Sides, G.S. Grest und M.-D. Lacasse. Capillary waves at liquid-vapor interfaces: A molecular dynamics simulation. *Phys. Rev. E*, 60(6):6708–6713, 1999.
- [117] B. Smit. Phase diagram of Lennard-Jones fluids. *J. Chem. Phys.*, 96(11):8639–8640, 1992.
- [118] W. Smith und T.R. Forester. *The DL-POLY_2 User Manual*. CCLRC, Daresbury Laboratory, Daresbury, Warrington WA4 4AD, England, Version 2.12, Dec 1999.

- [119] W. Smith, C.W. Yong und P.M. Rodger. DL-POLY: Application to Molecular Simulation. *Mol. Sim.*, 28(5):385–471, 2002.
- [120] H.E. Stanley. *Introduction to Phase Transition and Critical Phenomena*. Oxford University Press, Oxford, 1971.
- [121] J. Stecki und S. Toxvaerd. The liquid–liquid interface of simple liquids. *J. Chem. Phys.*, 103(10):4352–4359, 1995.
- [122] W.B. Streett, D.J. Tildesley und G. Saville. Multiple time step methods and an improved potential function for molecular dynamics simulations of molecular liquids. In P. Lykos, Editor, *Computer modeling of matter*, Band 86 von *ACS Symposium Series*, Seiten 144–58. American Chemical Society, 1978.
- [123] W.B. Streett, D.J. Tildesley und G. Saville. Multiple time step methods in molecular dynamics. *Mol. Phys.*, 35:639–48, 1978.
- [124] Taylor, R. and Krishna, R. *Multicomponent Mass Transfer*. Wiley Series in Chemical Engineering, New York, 1993.
- [125] B.D. Todd, D.J. Evans und P.J. Daivis. Pressure tensor for inhomogeneous fluids. *Phys. Rev. E*, 52(2):1627–1638, 1995.
- [126] M. Tolan, O.H. Seeck, J.-P. Schlomka, W. Press, J. Wang, S.K. Sinah, Z. Li, M.H. Rafailovich und J. Sokolov. Evidence for Capillary Waves on Dewetted Polymer Film Surfaces: A Combined X-Ray and Atomic Force Microscopy Study. *Phys. Rev. Lett.*, 81(13):2731–2734, 1998.
- [127] S. Toxvaerd und J. Stecki. Density profiles at a planar liquid-liquid interface. *J. Chem. Phys.*, 102(18):7163–7168, 1995.

LITERATURVERZEICHNIS

- [128] J.D. van der Waals. Thermodynamische Theorie der Kapillarität unter Voraussetzung stetiger Dichteänderung. *Z. Phys. Chem.*, 13:657–725, 1894. Deutsche Übersetzung von W. Ostwald.
- [129] A.E. van Giessen, E.M. Blokhuis und D.J. Bukman. Mean field curvature corrections to the surface tension. *J. Chem. Phys.*, 108:1148–1156, 1998.
- [130] W.F. van Gunsteren und H.J.C. Berendsen. Moleküldynamik-Computersimulationen; Methodik, Anwendungen und Perspektiven in der Chemie. *Angew. Chem.*, 102:1020–55, 1990.
- [131] M.E. van Leeuwen, C.J. Peters, J. de Swaan Arons und A.Z. Panagiotopoulos. Investigation of the transition to liquid-liquid immiscibility for Lennard-Jones (12,6) systems using Gibbs-ensemble molecular simulations. *Fluid Phase Equilib.*, 66:57–75, 1991.
- [132] F. Varnik, J. Baschnagel und K. Binder. Molecular dynamics results on the pressure tensor of polymer films. *J. Chem. Phys.*, 113(10):4444–4453, 2000.
- [133] L. Verlet. Computer Experiments on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, 1967.
- [134] F. Vesely. *Computereperimente an Flüssigkeitsmodellen*. Physik Verlag, Weinheim, 1978.
- [135] J.P.R.B. Walton, D.J. Tildesley, J.S. Rowlinson und J.R. Henderson. The pressure tensor at the planar surface of a liquid. *Mol. Phys.*, 48(6):1357–1368, 1983.
- [136] J.D. Weeks. Structure and thermodynamics of the liquid-vapor interface. *J. Chem. Phys.*, 67(7):3106–3121, 1977.
- [137] M. Wendland. Born–Green–Yvon results for the liquid–vapour interface of pure fluids and binary model mixtures. *Fluid Phase Equilib.*, 141:25–43, 1997.

- [138] M. Wendland. Liquid–liquid and liquid–vapour interfaces and wetting phenomena in the system methane–perfluoromethane calculated with the Born–Green–Yvon equation. *Fluid Phase Equilib.*, 147:105–122, 1998.
- [139] A. Werner, F. Schmid, M. Müller und K. Binder. Anomalous size-dependence of interfacial profiles between coexisting phases of polymer mixtures in thin-film geometry: A Monte Carlo simulation. *J. Chem. Phys.*, 107(19):8175–8188, 1997.
- [140] A. Werner, F. Schmid, M. Müller und K. Binder. ”Intrinsic” profiles and capillary waves at homopolymer interfaces: A Monte Carlo Study. *Phys. Rev. E*, 59(1):728–738, 1999.
- [141] J. Winkelmann. The liquid–vapour interface of pure fluids and mixtures: application of computer simulation and density functional theory. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13:4739–4768, 2001.
- [142] J. Winkelmann. Programm zur Durchführung von Dichte-Funktional-Rechnungen, 2003. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Physikalische Chemie, Halle.
- [143] W.W. Wood. *The Boltzmann Equation*, Seite 451. Springer-Verlag, Wien, 1973.
- [144] W.W. Wood. *Fundamental Problems in Statistical Mechanics III*, Seite 331. North-Holland, Amsterdam, 1975.
- [145] W.W. Wood und J.D. Jacobson. Preliminary results from a recalculation of the Monte Carlo equation of state of hard-spheres. *J. Chem. Phys.*, 27:1207–8, 1957.
- [146] L.V. Woodcock. Isothermal molecular dynamics calculations for liquid salts. *Chem. Phys. Lett.*, 10(3):257–61, 1971.
- [147] E.S. Wu und W.W. Webb. Critical Liquid-Vapor Interface in SF₆. I. Thickness of the Diffuse Transition Layer. *Phys. Rev. A*, 8(4):2065–2076, 1973.

LITERATURVERZEICHNIS

- [148] T. Young. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, 95:65–87, 1805.
- [149] B.A. Younglove und J.F. Ely. Thermophysical properties of fluids. II. Methane, ethane, propane, isobutane, and normal butane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 16:577–798, 1987.
- [150] R. Zwanzig. Time correlation functions and transport coefficients in statistical mechanics. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 16:67–102, 1965.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Jörn Bernhard Buhn
Geboren: 21. November 1973 in Zeiden/Rumänien
Familienstand: ledig

Ausbildung

08/1980 – 08/1984 Grundschule Drabenderhöhe
08/1984 – 06/1993 Dietrich-Bonhoeffer-Gymnasium Wiehl
06/1993 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife
10/1994 – 02/2000 Maschinenbaustudium an der RWTH Aachen
mit Vertiefungsrichtung Verfahrenstechnik
07/1999 – 02/2000 Diplomarbeit bei der BASF AG, Ludwigshafen,
Lehrstuhl für Prozesstechnik, Aachen
02/2000 Studienabschluss mit dem Diplom

Berufstätigkeit

06/2000 – 09/2000 Schott Glas, Mainz
10/2000 – 12/2004 Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik, TU Darmstadt
Seit 01/2005 Henkel KGaA, Düsseldorf